

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-504456

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)5月18日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 61/10	N L F	8215-4 J	
C 0 8 L 65/00	L N Y	8215-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平5-515768	(71) 出願人	マクスデム インコーポレイティド アメリカ合衆国、カリフォルニア 91773, サンディエゴ、イースト・アロー ハイウ エイ 140
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)2月24日	(72) 発明者	マロウ、マシュー エル., ザ サード アメリカ合衆国、カリフォルニア 92706, サンタ アナ、ノース フレンチ ストリ ート 2418
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)9月6日	(72) 発明者	ガグネ、ロバート アール. アメリカ合衆国、カリフォルニア 91107, バサデナ、ラス ルナス ストリート 2047
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 3 / 0 1 7 3 2	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 1 8 0 7 6		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成5年(1993)9月16日		
(31) 優先権主張番号	8 4 7 . 3 2 1		
(32) 優先日	1992年3月6日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(81) 指定国	E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C A, J P		

(54) 【発明の名称】 硬質棒状ポリマー

(57) 【要約】

硬質棒状ポリマー及びセグメント化硬質棒状ポリマー、そのポリマー及びそのポリマーを含む有用な製品の製造法を提供する。このポリマーは、ポリマーを可溶性にするように、ペンダント可溶性基を有する硬質棒状骨格を含む。

76. 前記の第二のポリマーが、ポリ(ヘキサメチレンアジパレート)、ポリ(ビスフェノールAカーボネート)、ポリ(ビスフェノールAテフタレート)、ポリ(ビスフェノールAイソフタレート)、ポリ(アクリロニトリル)、ポリスチレン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(ビニルクロロド)、ポリ(ビニルデンクロロド)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(アセタール)、ポリ(エチレン)、ポリ(イソブレン)、ポリ(シクロペンタジエン)、ポリ(クロロブタジエン)、ポリ(テトラフルオロエチレン)及びポリ(ビニルデンオキシド)からなる群より選ばれる請求項77の組成物。

77. 前記の第二のポリマーが熱硬化性樹脂である請求項77の組成物。

78. 前記の第二のポリマーが熱可塑性樹脂である請求項77の組成物。

79. 前記の第二のポリマーが環状ポリマーである請求項77の組成物。

74. 式、



(式中、

基、ヘー芳香族基、又は置換芳香族基であり、そして、Yは、独立に、H、F、CF₃、アルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルからなる群より選ばれ、そしてnは1以上である。)のジハロ芳香族モノマーから誘導される請求項74のポリマー。

76. -Ar-



(式中、R¹-R⁴は、独立に、H、C₁-C₁₀、アルキル、C₆-C₁₀アリール、アルキル、F、CF₃、フェノキシ、-COAr¹、-COアルキル、であり、ここで、Ar¹は芳香族又はヘテロ芳香族である。)である請求項74のポリマー。

77. -Ar¹が1,3-フェニレンである請求項74のポリマー。

78. モノマー単位の数少なくとも1個が可溶性側基を含む請求項74のポリマー。

79. R基の数少なくとも1個が



(式中、Xは、水素、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、メチル、フェニル、ベンジル、ペンタメチル、ヒドロキシ、メトキシ、フェノキシ、-SG_nH_n、-OC_nH_{2n}からなる群より選ばれ、)である



は置換側基ポリフェニレンセグメントであり、ここで、各モノマー単位上の各R₁、R₂、R₃及びR₄は、独立に、R又は可溶性側基であり、置換側基セグメント中の100個のモノマー単位のうち少なくとも1個は可溶性側基を含み、そして、

-[Ar]_n-

は非置換セグメントであり、ここで、置換側基ポリフェニレンセグメントは少なくとも約8の数平均セグメント長さ(SL_n)を有し、そしてnは1以上である。)を有するセグメント化置換側基ポリマー。

75. 置換側基セグメントが、構造



構造1

(式中、R₁-R₈は、独立に、可溶性側基及び/若くは選ばれ、ここで、Gは-H、-O-、-C₆H₄、-CF₂、-OC_nH_{2n}、-Ar²、-O(Ar²)₂、-1,3-フェニレン、-1,2-フェニレン、-C₆H₄、-C₆H₃、-C₆H₂、-C₆H、-CO₂、-CO₂、-CONH₂、-O(C₆H₄)₂、-C₆H₄、-C₆H₃、-C₆H₂、-C₆H、-COAr²、-CO(C₆H₄)₂、CO₂、-C(CF₃)₂、-C(CF₃)₂、-N₂、-P(=O)(Y)₂であり、XはCl又はBr又はIであり、そして、Ar²は芳香族

請求項74のポリマー。

80. R基の数少なくとも1個が



(式中、Xは、メチル、エチル、フェニル、ベンジル、F及びCF₃からなる群より選ばれ、そしてnは1、2、3、4又は5である。)である請求項74のポリマー。

81. R₁は-C₆H₄Ar³からなる群より選ばれ、ここで、Ar³はアリールであり、R₂及びR₃は、メチル、F、C₆-C₁₀アルコキシ、OH、並びに置換基-OC_nH_{2n}OH、-OC_nH_{2n}CH(CH₃)OH、-OC_nH_{2n}O-(カテコール)、-OC_nH_{2n}O-(1,2-シクロヘキサジオール)及び-OC_nH_{2n}OHとして共になったR₂及びR₃であり、ここで、R₄はアルキル又はアリールである請求項74のポリマー。

82. R基のうち少なくとも1個が(CO)Xであり、Xは2-ビリジリル、3-ビリジリル、4-ビリジリル、-CH₂C₆H₄、-CH₂C₆H₄、1-ナフチル及び2-ナフチルからなる群より選ばれる請求項74のポリマー。

83. R基のうち少なくとも1個が-SG_nH_nであり、ここで、Xはフェニル、トリル、1-ナフチル、2-ナフチル、メトキシフェニル、及びフェノキシフェニルからなる群より選ばれる請求項74のポリマー。

84. R基のうち少なくとも1個が-NH₂であり、ここで、R₂及びR₃は同一又は異なることがあり、そして、独立に、水素、メチル、エチル、フェニル、-OC_nH_{2n}、並びに置換基-CH₂CH₂OC_nH_{2n}、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂、及び-CH₂CH₂CH₂CH₂として

共になった R_1 及び R_2 からなる群より選ばれた請求項74のポリマー。

85. R_1 基のうち少なくとも1個が $-CH_2CH_2-$ であり、ここで、 R_2 及び R_3 は同一又は異なることがあり、そして、独立に、 H 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、フェニル、トリメチルシロキシル、ベンジル、アール、 C_6H_5 、アルキル、並びに、置換付基 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 及び $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ として共になった R_2 及び R_3 からなる群より選ばれた請求項74のポリマー。

86. 前記ポリマーの固有粘度が約1デシリットル/グラムより大きい請求項74のポリマー。

87. 前記ポリマーの重量平均分子量がポリスチレン標準に対してゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定して約100,000より大きい請求項74のポリマー。

88. 前記ポリマーの赤外線約25ミクロンのフィルムの引張強度が約0.75 $\times 10^4$ ポンド/平方インチより大きい請求項1のポリマー。

89. 請求項74のポリマーの製造方法であって、1)ニッケル触媒、2)ないし1)、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属臭化物、アルカリ金属硫酸化物及び塩化亜鉛からなる群より選ばれた促進剤、及び3)ホスフィニルジンドの存在下で、請求項1の溶解剤においてアロイル-2,5-ジクロロベンゾフェノンと Sn の還元カップリング重合を含む方法。

90. 請求項74のポリマーを含む膜状フィルム。

91. 請求項74のポリマーを含む繊維。

92. 請求項74のポリマーを含むフィルム。

93. 請求項74のポリマーを含む不透明繊維マット。

94. 請求項74のポリマーを含む成形品。

95. マトリックス樹脂が請求項74のポリマーを含む繊維を含む複合材。

96. 請求項74のポリマーを含むプリント配線板。

97. 請求項74のポリマーを含むコーティング組成物。

98. 請求項74のポリマーのフィルム及び繊維を製造する方法であって、前記ポリマーを溶解させること、及び、メルトをオリフィスを通して押出することによる方法。

99. 請求項74のポリマーを含む組成物を圧縮成形することにより固体製品を製造する方法。

100. 請求項1のポリマーを含む組成物をオリフィスを通して押出することにより固体製品を製造する方法。

101. 1)請求項74のポリマーを含むシート原料を製造すること、及び、2)前記シート原料を熱及び圧力を加えることにより最終の形状に熱成形すること、による固体製品を製造する方法。

102. 請求項74のポリマーを含む組成物を射出成形することにより固体製品を製造する方法。

103. 製品を加熱すること及び延伸することにより請求項74のポリマーを含む製品をポリマー分子を配向する方法。

104. 請求項74のポリマーを含む複数の繊維体を含むマルチチップモジュール。

105. 請求項74のポリマーを含む半導体装置。

106. ポリマー組成物のクレープを減じる方法であって、前記ポリマーと請求項74のポリマーを含む添加剤とをブレンド又は混合することを含む方法。

107. ポリマー組成物の熱膨張係数を低下させる方法であって、前記ポリマーと請求項74のポリマーを含む添加剤とをブレンド又は混合することを含む方法。

108. ポリマー組成物の弾性率を増加させる方法であって、前記ポリマーと請求項74のポリマーを含む添加剤とをブレンド又は混

合することからなる方法。

109. 請求項74のポリマー及び第2のポリマーを含む組成物。

明 細 書

背景技術

関連出願

本出願は米国特許出願番号第07/157,451号(1988年2月17日出版)の一部継続出願である米国特許出願番号第07/397,732号(8/23/89 出版)の一部継続出願である。出願番号第07/157,451号及び第07/397,732号をこの引用によりここに取り入れる。

発明の分野

本発明は、経費削減効果及び骨格に結合した可溶化有機ペンダント基を有する可能性経費削減ポリマー、並びにこのポリマーの製造法に関する。本発明は経費削減セグメントに結合した可溶化有機基を有する経費削減セグメントを含むポリマーにも関する。この経費削減ポリマーは、例えば、自己強化したエンジニアリングプラスチックとして用いられることが、高引張強度の分子複合材の製造のために軟質フィルム状ポリマー組成物と組み合わせて用いられることが、そして、繊維状有機複合材のマトリックス樹脂として用いられることができる。

本発明の要旨

高性能繊維-ポリマー複合材は軍事用及び商業用航空機、スポーツ、及び産業用装置、並びに自動車部品の設計及び製造において、急速に増える役割を達成している。複合材は他の材料では達成できない剛性、強度及び重量の要求を満たす。最も広く利用された高性能繊維-ポリマー複合材は通常なポリマーマトリックス中に包み込まれた、配向した炭素(グラファイト)繊維を含む。複合材は高強度及び剛性を付与するために、繊維は高いアスペクト比(幅に対して長さ)を有しなければならぬ。繊維は切断されても、または

特表平7-504456 (8)

普通であっても、ショップファイバーを含む繊維特性は、
 アスベスト比が1〜約100に増加するとともに大きく向上する。優れ
 特殊は従来のアスベスト比の増加に対して、向上するが、より
 低い割合で向上する。それ故、少なくとも約25、そして好ましくは
 少なくとも約100のアスベスト比はショップファイバーを含む材に
 比べて重要だ。連続繊維で製造された複合材は、最も高い特性
 及び強度を有する。しかし、繊維含有複合材の製造はかなりの手作業
 が必要で、このような複合材は再生できる。更に、欠陥のある、
 及び又は損傷した複合材は容易に破壊できない。

分子重合体は従来のポリマー重合により得られるものと同様であり、
 かつ同じ重合条件下で異なる特性材料を得る。更に、分子重合体は、可
 塑性可能、そして溶解可能である。分子重合体はポリマー材料の、
 を含め、即ち、それは融解をしない。このような分子重合体は、
 硬質、ポリマー重合体よりもより純粋に透明である。分子重
 合は硬質ポリマーマトリックス中に組み込まれた硬質塊状ポリマ
 ーを含む。硬質塊状ポリマーは硬質、ポリマー重合体に対する融解と
 変質の原因であると考えられていることである。高強度の機械性能を
 備える分子重合体は、大きな弾性率、少なくとも約0.8の弾性係数を有
 するものである。硬質はポリマー結合である。分子重合体は硬質し、
 し、又は硬質している硬質塊状ポリマーを含むもの。分子重合
 体は、硬質塊状ポリマーが、軟質の、または半結晶状のポリマー
 硬質塊状ポリマーに物理的に混入されることである。硬質ポ
 リマーは、硬質塊状ポリマーを分散させるように作用し、硬質塊
 状部分のパルスを形成する。硬質塊状/樹脂混合物において、分子
 重合体の存在は硬質塊状ポリマーは軟質ポリマーの特性により
 分子重合体部分によってのみ分散される。このように、その中
 の、マトリックス樹脂中のポリマーは応力時に硬質になる。

質難状分子が容易に屈むように充分に柔軟である。軟質及び硬質難状ポリマーはファンデルワールス、水素結合、又はイオン相互作用によっても強く相互作用しうる。分子複合材の利点は硬質難状ポリマーの使用を伴うのみで実現される。

今日、商業的に製造される直鎖状ポリマーの殆どは、コイル状ポリマーである。ポリマー鎖の化学構造が鎖に沿った配座及び団転運動を可能にし、全体の構造は曲がり、コイル状構造を有する。この懸架特性は、曲げ強度、曲げ弾性、及び剛性に直接的に關係する。より少ない、又は、より狭い範囲での配座の變化が可能であれば、より剛性のポリマーとなるであろう。

2種の技術的困難が分子を全結合を無損で同時に制御してきた。第一に、分子を材料に関連する先行技術は硬質球状ポリマーを軟化ポリマーに準じ付けた。又は逆は、軟化ポリマーを材料が必要である。しかし、一般に、異なるタイプのポリマーは混合しないことは当然である。即ち、均質な単一ブロック付着は得られない。この原則は硬質球状ポリマーにももてらる。そのため、初期の分子全結合はほんの少量の重量比率の硬質球状成分を含んで製造された。これらの系で、硬質球状成分の増加は相分離をもたらした。このポイントで分子全結合はもはや利用されなかった。

第二の技術的問題は大きな分子量の低質ポリマーは製造することが困難であるということである。技術的問題は低質ポリマー、ポリブタジエンにより示される。ペンゼン又はポリブタジエンを導く他のモノマーの重合の際に、成長しているポリマーは可溶性が減少して、そして溶液から沈殿し、反応が止まる。このことは、鎖が5-10モノマー単位の長さで成長した後起こる。これらのオリゴマー、即ち、低質低質ポリマーは既述する重合剤の活性に寄与しない。可溶性の増加は低質低質ポリマーの一般特性である。

であり、このため、全てのこのような硬質鎖状ポリマーの合成は困難である。

可溶性の問題は生成物ポリマーが強酸中でプロトン化しうる塩基基を含む等価な場合に到ることができ、そして重合は強酸中で行われる。例えば、硬質軟状ポリキノリンは酸性溶液中の鹽酸水素ブレン/Na⁺ クレゾール中で製造される。というのは、キノリン基は酸性溶剤と相互作用して沈殿を誘導するからである。しかし、得られたポリマーは強酸中のみ可溶性であり、更なる加工が困難になる。

分子複合材が実用上実現することができる前に、(a) 経質稀状及び軟質成分を安定均質相にブレンドすること、及び(b) ポリマーの低溶融度の問題が克服されなければならない。

發明の要旨

1 つの懸橋において、本発明により提供された経質懸状ポリフェニレンは、ポリマー鎖が少なくとも 0.5 個、1.4 結合を有し、そしてペレグメント可溶性剤系を含む直鎖ポリフェニレンである。経質懸状ポリフェニレンは、1 種より多くの種類の 1,4-フェニレンモノマー単位を有するコポリマー、又はホモポリマーである。数平均重合度

DP_n は約25より大きい。
ここで用いられるときに、DP_n は次のように定義される。
DP_n = (始めに存在するモノマー分子の数) / (系内のポリマー鎖
の数)

本発明の別の態様において、セグメント化硬質無秩序ポリフェニレンコポリマーは提供される。本発明のセグメント化コポリマーは1個以上の硬質無秩序ポリフェニレンセグメント及び1個以上の非硬質セグメントを含み、ここで、硬質無秩序ポリフェニレンセグメントは約より大きい平均セグメント長さ (SL) を有する。

ここで用いられるときに、該平均セグメント長さは、

$$SL = (\text{始めに存在する硬質モノマー分子の数}) / (\text{反応終了時の硬質セグメントの総数})$$

により定義され、そして、本質的に各経質セグメント中の平均のモノマー単位数である。各ポリマー鎖は、通常、多くの経質成分を含む。しかし、幾つかは他より少量で含み、又は1個の経質セグメントのみを含む。該平均セグメント長は、

$$SI_s = (\text{始めに存在する硬質モノマー分子の数}) / (\text{始めの存在する硬質又は軟質モノマー分子の数} + \text{反応終了時のポリマー鎖の数})$$

により計算される。

有価の炭素架及びシグメントに炭素架結合ポリアーは、それら
 の何れ以上の有価結合に結合可能であり、この点でモノマーでは
 ない。モノマー及びポリマーは一般に溶解性その他の可能性を有し、
 そのため、ポリマーは通常溶液中に溶解した状態を呈し、その
 有価結合及びシグメントは炭素架結合ポリアーはペンダント
 可能な有価結合 (側基又は側鎖) により可能にされ、それは有機溶
 剤中、モノマー単位に結合されている。ペンダント有価結合は、炭素
 架結合の相互作用を破壊するところ、無秩序化のより良好な互作用を
 提供するところ、鎖のコンフォーター (無秩序化) を増進するところ、及
 び界面活性の炭素架結合及び炭素架結合相互作用を可能にするところ
 により、ポリマーに増進した溶解可能性及び相互作用を与える。それ故、
 この有価結合が自己組織化してプラグマチック又は単一機能の分
 子集合体と変えられる。このように、不変の炭素架結合及びシグ
 メントに炭素架結合ポリアーは、単一分子単位をより大規模なポリ
 マー状態を形成する。炭素架結合又はシグメントに炭素架結合ポリアー
 コイモル結合プラグマチック構造を形成してプラグマチック形成すること
 である。ここで、ペンダント有価結合は通常分枝点として作用し、それ

て作用する。

通常に製造される経管挿入ポリマーは、一般に、高度に不溶性（強酸中に溶解しうる塩基性基を有するポリマーの特別な場合を除く）であり、且つ、不溶性である。これらの特性は、製造及び加工を困難にし、そして、しばしば不可能にする。高くべきことに、彼等は、ポリマー中に適切なペンダント官能基を含ませることが実質的に不可能及び不可能性を質的に向上させることを要する。以前の仕事は、このようなペンダント側面が経管挿入ポリマーの可溶性を増加させることを示した。しかし、側面のサイズを大きくすること、立体反応の排除するフェニル環を平均平面上にさせるように側面を入れこめ、不規則（ランダム）立体化学的配置に側面を入れること、及び/又はその特性（歪）として低粘度及び高電率）を重合剤と混合することにより、かなりの分子量の経管挿入及びセグメント化経管挿入ポリマーは製造される。例えば、重合が極性溶剤、例えば、ジメチルアセトアミド(DMAC)又は β -メチルピロリジン(BMP)中で行われるとき、可溶性重合度は好ましくは極性であり、そして、ケトン、アミド、エステル等のような高電率基を有するであろう。

本発明の経管挿入及び/或る側面ポリマーは一般的な溶液中で製造され、そして標準的な方法で加工できることが、高強度及び弾性率が必要とされる用途に有用な、安定で、単一成分の分子重合材又は自己強化されたポリマーを提供する。本発明の経管挿入及びセグメント化経管挿入ポリマーは、軟質ポリマーとブレンドで用いられるときに、得られる分子重合材の引張強度及び弾性率の主な原因である。このような分子重合材は強粘弾性を有する熱ある無一定ブレンド、又は長期的弾性を有する多相ブレンドであることができる。ペンダント側面は経管挿入もしくはセグメント化経管

挿入ポリマーと軟質ポリマー間の弾性を増加するために選択される。より弾性の系は、より強粘弾性を有するであろう。最も弾性の系は極性であり、そして均一な系である。本発明の経管挿入及びセグメント化経管挿入ポリマーは、熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック、或るポリマー(GP)、ゴム、エラストマーと異なる点から異なるもしくは混合ポリマー材料とブレンドされる。チャップワイパー重合体の性質は通常のプラスチックが約100に増加するとき向上し、異なるプラスチックの増加では比較的向上が低いということが文献で知られる。経管挿入及び軟質ポリマーの単純なブレンドにおいて、分子重合材ブレンドの強度及び弾性は経管挿入成分のアスペクト比の四乗であり、そしてこれらのブレンドは熱的に相分離するという点でも文献で知られる(R.F. Heag, D.R. Wiff, C.L. Besser, 及びT.E. Reinisch, *Journal of Macromolecular Science - Physics*, **B22**, pp. 231-257(1983))。好ましくは、自己強化性プラスチックとして用いられるときに、本発明の経管挿入ポリマーは少なくとも100のアスペクト比を有し、即ち、ポリマーの骨格（側面を含まない）は少なくとも100の平均のアスペクト比を有する直線セグメントを有するであろう。弾性及び粘弾性の用途のために、例えば、100より大きいアスペクト比が望ましい。他のより要求が厳しくない用途、例えば、キャビティット、圧縮、ボード材料、建築及び他の多くのもの用途では、経管挿入ポリマー骨格は25以上のアスペクト比を有することができる。同様に、本発明のセグメント化経管挿入ポリマーは構造用途に用いられるときに、約6より大きい、そして好ましくは約8より大きいアスペクト比を有するセグメントを有するであろう。本発明の可溶性の経管挿入及びセグメント化経管挿入ポリマーはポリマー隣を含む直線セグメントのアスペクト比に直接に依存する。

本発明の目的のために、モノマー単位のアスペクト比とは、結合系が円筒の軸と平行になるように、各結合系の平均の長さを含めるが、いかなる可溶性側面を含めない、モノマー単位を取り囲む最小の直径の円筒の長さ/直径比を意味する。例えば、ポリビニルモノマー単位(-CH₂-CH-)のアスペクト比は約1である。ポリマーセグメントのアスペクト比は、円筒の軸が直線セグメント中の結合系と平行になるように、各直線結合系の長さの半分を含めるが、あらゆる結合した側面を含めないポリマーセグメントを取り囲む最小の直径の円筒の長さ/直径比と解釈される。

本発明の目的のために、アスペクト比は経管挿入ポリマー、経管挿入モノマー単位、又は経管挿入ポリマーの直線セグメントにのみ適用されるであろう。経管挿入ポリマーのアスペクト比は、その直線セグメントの平均のアスペクト比を意味するようには解釈されるであろう。上記のアスペクト比の定義は単純な重合材料に関する一般的な使用と密な類似性を提供することを要する。

本発明の目的により提供される経管挿入ポリマーのポリマー骨格は、実質的に直線の、骨格中で直線又は曲げとなる柔軟性を有する。即ち、それは好ましくアスペクト比を有するであろう。従って、ポリマーは、骨格の屈曲、又は骨格の剛性を改善する他の欠陥の形成を避けるに加工を用いて製造されるべきである。にもかかわらず、殆ど全ての化学反応は剛性を有し、そして、このため、最終ポリマー中に含まれるフェニルモノマー単位のうちの少くは、4結合を有する。むしろ、1.2又は1.3結合（平均でない共有結合）を有するであろう。他の原因も可能であり、多フェニル結合、例えば、エーテル結合又は硫黄結合をもたらす。しかし、本発明の実施により提供される経管挿入ポリマーは少なくとも約95%の1結合、そして好ましくは少なくとも約98%の1.4結合を有するであろう。非

リマー中のいかなる1.2又は1.3結合も直線セグメントの平均長さを減じるであろう。このように、95% 1.4結合を有する1000個のモノマー単位の長さのポリマー単位は、約1に等しい数平均セグメント長さ(SL)を有する。平均で11個の直線セグメントを含むであろう。

95%より多量で平均的な共有結合を有する、即ち、骨格の95%より多くが1.4結合である、本発明により提供される経管挿入ポリマーは、意外的に剛性であり、そして強固であり、航空機用途のような高い引張及び曲げ強度及び弾性率が必要となるに有用であろう。約95% - 98%の平均的な共有結合を有する経管挿入ポリマーは、より厳しくない用途、ボディパネル、底部部品、電子装置及び他の多くの用途のための有用であろう。本発明の1つの形態において、経管挿入モノマー単位はポリマー中に密に包装され、これにより可溶性を喪失し、そして他の特性、例えば、T_gは玻璃転点及び骨格を喪失する。本発明に実施により提供されるポリマーは、モノポリマーであるか又は2種以上の異なるモノマーのコポリマーであることができる。本発明のポリマーは、少なくとも約25個のフェニル環、好ましくは少なくとも約100個のフェニル環を含む経管挿入骨格を含み、この点で、少なくとも約95%、そして好ましくは少なくとも98%のモノマー単位が1.4結合により結合され、そしてそのモノマーは一般的な溶剤に可溶性である。可溶性は、経管挿入骨格、即ち、少なくとも骨格のモノマー単位の間につらに結合したセグメントにより付与される。好ましくは、可溶性は100個のモノマー単位のうち少なくとも1個に結合する。

本発明の目的のために、「可溶性」という用語はポリマーを0.5重量%より多量に含む、及び、ポリマーを形成するために用いられたモノマーを約0.5%より多量に含む溶剤が製造されようことを意味す

るであろう。「可溶性化」とは、同様のポリマーに側基として結合したときに、適切な溶剤系中でその可溶性にするであらうな特徴を意味する。特定のポリマー及び溶剤用の可溶性化を達成するときには、側基が考慮されなければならず、そして、他の全てが同一で、より大きな又はより小さい分子量の可溶性化はより高い溶解度をもたらすであろうと理解される。逆に、より小さい可溶性化基では、溶剤と可溶性化基の性質の適合性により重要であり、更に、可溶性化を助けるために、ポリマー構造に由来する他の良好な相互作用を有する必要があるであろう。「可溶性化モノマー単位」とは、ポリマーの可溶性化特性の基本的な有機溶媒法単位を意味し、ここで、それらに結合する共有結合は可溶性化モノマー単位内の配位の配位化に同様に平行である。本発明の目的のために、可溶性化モノマー単位は、他の結合がなければならぬ例、即ち、可溶性化基をも含めた、4-フェニレン単位に限定されるであろう。

「モノマー単位」という用語は、本発明において常に「可溶性化モノマー単位」を意味するように用いられるであろう。物質又は可溶性化モノマー単位が用いられる場合には、それは「可溶性化モノマー単位」として用いられるであろう。殆どの可溶性化モノマー単位は、例えば、1,3-フェニレン基又は4,4'-ジフェルエーテル基のようにポリマー鎖への結合が平行である配位を達成することができない。しかし、幾つかの非可溶性モノマー単位は、例として、NREL社でDuPont Corporationで提供されるポリマー(4,4'-フェニレンジアミンとテトラフルオロジフェニル)のフェニレン1,4-ジフェルモノマー単位のように、ポリマーへの結合が平行である配位を許容するであろう。このような非可溶性モノマー単位を含むポリマーは、幾分かは配位の可能性により「疑似-可溶性」とある。可溶性化ポリマーは、一般に、疑似-可溶性ポリマーよりも剛性である。

溶解特性に影響を与えることが示された。特に、芳香族中に含まれた、例えば、二置換ビフェニレン単位(例、Rogersら、米国特許第4,433,192号;1981年、1984)、排状ポリイミド(例、Rogersら、*Macromolecules*, 1985, 18, 1055)及び可溶性ポリイミド(F. H. Harrisら、*High Performance Polymers*, 1989, 1, 3)は一般に向上した可溶性をもたらす。恐らく、それは機械強自体が何かではなく、立体的に強いられたいビフェニレン芳香族の非平面性によってのものである。共役芳香族の伸長した平面性及びネットワークは良好なスタッキング及び分子間相互作用を示し、そして、一般に高い結晶性を示すことが期待され、この為、低い溶解度を示す。ホモポリマー及び、特にコポリマー中の側基のランダム分布はポリマー鎖の剛性を低下させ、それにより結晶性を低下させることにより可溶性を向上させるであろう。

本発明により提供される可溶性化及びセグメント化可溶性化ポリマー(ホモポリマー及びコポリマー)は可溶性化有機基により置換された可溶性化特性の各100モノマー単位につき少なくとも1個のモノマー単位、又は、好ましくは可溶性化有機基により置換された可溶性化特性の各10モノマー単位につき少なくとも1個のモノマー単位を有するであろう。一般に、比較的小さい可溶性化基では、良好な可溶性のためには、より高い置換の割合が必要である。多くの場合、50%以下のモノマー単位は置換であるはずであり、例えば、1,3-ジフェルエーテル単位と4,4'-ジフェルエーテルのコポリマーは1:1の重量比で置換の程度で最も低く示し、低分子重量材料のみの約50%より多くの重量換率を有して置換されうる。モノマー単位上に置換されて、結合して、又はペンダントである可溶性化基は：種々の有機溶剤系中に可溶性である有機分子である。比較的小さい可溶性化基、即ち、約300より小さい分子量の可溶性化基は適

本発明の目的のために、「モノマー」とは、ポリマーへの有機基の化学的結合を意味する。ここに述べる殆どの置換は可溶性化基であるから、モノマーは、通常、対応するモノマー単位に同じ1個以上の官能基を失うであろう。例えば、モノマージクロロベンゼン(C₆H₄Cl₂)はフェニレン(1,4)モノマー単位を含むポリマーへと置き換わる。

本発明により適用される可溶性化及びセグメント化可溶性化ポリマーの可溶性化ベンダント可溶性化有機基をポリマーのモノマー単位の少なくとも一つに結合させることにより達成される。

多くの置換反応がなされるために、有機溶媒(ベンダント有機基)、ポリマー骨格、ポリマー配座、溶剤系及び他の物理要因(例えば、温度、圧力)のどの組み合わせが可溶性にするかの上位を決定することが困難であると当業者は認識するであろう。実際、上記に述べたように、他の研究者は、ペンダント有機基が可溶性化オリゴマー及びポリマーの溶解度の質的な増加を招かないことを発見している。我々は、しかし、可溶性化可溶性化及びセグメント化可溶性化ポリマー系の合理的な設計の一般的な戦略を発見した。例えば、可溶性化又はセグメント化可溶性化ポリマーが低粘度溶剤中で溶解するようにするならば、ポリマー及びモノマー置換有機基のペンダント可溶性化有機基は低粘度溶剤中に可溶性である基であろう。同様に、可溶性化又はセグメント化可溶性化ポリマーが低粘度溶剤中で溶解するようにするならば、可溶性化ポリマー骨格及びモノマー置換有機基上のペンダント可溶性化有機基は無粘度溶剤中に可溶性である基であろう。

有機溶剤の性質による種々の要因はポリマーの可溶性化程度(inherent solubility)にも影響を与える。特にペンダント有機基の位置に関する種々のモノマー単位の配向性は、ポリマーの溶

切な溶解度を獲得するために、上記に示したように、他の好ましい有機相互作用が必要であろう。例えば、ポリパラフェニレン型ポリマーにおいて、各200モノマー単位中、好ましくは各20モノマー単位中、そして最も好ましくは約4モノマー単位に少なくとも1個の2,2'-二置換ビフェニレンフラグメントが必要であろう。本発明の想像において、可溶性化ポリマーがホモポリマーである場合、同一の骨格又はペンダント基は各モノマー単位中に存在する。側基は溶解度を向上させるように、特に官能基系での溶解度を向上させるように選択される。例えば、側基、例えば、4,4'-ジメチル-1,3-ビス(フェニル)エーテル単位での溶解度を向上させるであろう。

本発明の1態様において、ポリマーは2種以上の可溶性モノマー単位のコポリマーであり、そして、モノマー単位の多くは可溶性化有機基により置換されている。ポリマーは2種の異なるモノマー単位又はモノマー、3種の異なるモノマー単位又はモノマー、4種の異なるモノマー単位又はモノマー等から形成される。可溶性化特性、100個につき少なくとも1個のモノマー単位(1%)、好ましくは10%、そして最も好ましくは50%がそれに結合した可溶性化有機基を有する。

本発明の別の態様において、ポリマーは、少なくとも約8のセグメント長さ(10)を有する可溶性化セグメント及びあらゆる長さの非可溶性化セグメントを有するコポリマーである。可溶性化セグメントが非平行の結合によってのみ分けられている場合、非平行結合は、例えば、選択した4,4'-ジフェルエーテルモノマー単位が導入されたとき、ならびに幾つかは低粘度ポリマー分子であった分子において低粘度を示す。この場合、可溶性化セグメント間の角度は固定されている。もし、非可溶性モノマー単位が、種々の異なる非平行結合を有するならば、又はもし、非可溶性セグメントがより大きい

長さを有するならば、経質伸張セグメント間の角度は固定されておらず、そして、全体としてコポリマーは、より大きな柔軟性を有する。長い非経質ブロックの場合、コポリマーは、経質ブロックが軟質ブロックを強化する単一成分複合材と考えられうる。

硬質無秩序ポリフェニレンセグメントが非硬質無秩序セグメントとのブロックコポリマーで用いられるときに、硬質セグメントは、比較的小さいアスペクト比の硬質セグメントのコポリマーの物性及び機械特性に劇的な影響を与えるであろう。

図面の簡単な説明

次の詳細な説明、添付の請求項、及び添付の図面について考えられるときに、本発明のこれら及び他の特徴、態様及び利点は完全に理解されるであろう。

図1は本発明の実施により提供されたマルチフィラメント組織の単形式透視図である。

図2 は本発明の実施により提供された自立フィルムロールの巻戻式送投図である。

図3は本発明の実施により提供された半通過線の半横式道況断面図である。

図4は測定値の算の前縁上に取り付けられた、本発明の実施により提供された熱感式検知器である。

図5は本発明の実施により提供された4層プリント配線板の模式断面図である。

図5は本発明の実施により提供された不織布マットの単様式透視図である。

図7は本発明の実施により提供されたフォームのブロックの単模

図8は本発明の事例により提供されたヌルチチュブモジュールの

準横式分解断面側面図である。

図8は本発明により提供されたポリマーを含む繊維含有複合材料の断面図である。

図9bは図9aの繊維含有割合材の繊維部分の拡大図である。

本発明の詳細な説明

第一の好ましい懸液において、本発明の実施により提供される懸液状ポリマーはモノマー単位間に平行な共有結合(1,4結合)を含む直鎖ポリフェニレンである。このような硬質懸液状ポリマーは少なくとも95%の1,4結合、好ましくは98%の1,4結合を有し、即ち、ポリマーは高いアスペクト比を有するであろう。

本発明の経質増粘ポリマーは次の一般式



陳述

(其中、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 及び ζ は独立に、可変化量又は水素から選ばれる。)を有する。この構造はモノマー単位を有するポリマー並びに単一のタイプのモノマー単位を有するポリマーを要することを意味する。この構造は任意のいかなる特定の配向、配列、立体化学的性質、又は単一の化学結合を含むことを意味しない。このように、このポリマーはヘッド-トゥ-ヘッド、ヘッド-トゥ-テール、ランダム、ブロック、又はより複雑な配列を有しうる。特定の配列は製造方法並びに用いられるモノマーの反応性及びタイプに依存するであろう。

本発明の割の好ましい態様において、経管ポリフェニレンセグメント

ントは消費モナー層定又は販賣セグメントもしくはブロックにより分類され、セグメント化プロセスを提供する。この場合、販賣セグメントは可能性及び他者に奪われ、そして販賣ポテンシャルセグメント上の可塑性高値とも関連する。販賣セグメントの販賣高値は需要の関及及び需要を有するセグメントに販賣高値セグメントを提供し、そして、販賣及び販賣セグメントの相対量に比例して成金であり、他の販賣、例えば、買方グループ、異性、年齢層等とも改変する。実際、このような販賣時及び機械的性質に販賣高値の分率を調整することにより正確に調整される。例えば、セグメント化販賣高値セグメントの販賣高値は、その販賣に用いた販賣モナーに対する販賣セグメントの量を制御することにより特定の材料に合うように調整される。

構造IIのジハロ芳香族モノマーはセグメント化硬質状ポリマーの製造において用いられる。



構造：1

(式中、R₁-R₆は独立に可変化基及びHから選ばれ、ここで、Gは
-H、-S₂、-CH₃、-CF₃、-OC(=O)-、-Ar、-O(ArO)、
-(CF₂)_n、-CO-、-CO₂、-CONH₂、-O(CH₂CH₂O)_n、
-COArO₂、-CO(CH₂)_n、CO、-C(CF₃)₂、-C(CF₃)(CF₂)_n、-MY、
P(O)_nY_{3-n}であり、XはCl又はBr又はIであり、そしてArは芳香族基、
脂肪族基又は置換芳香族基であり、そして、Yは独立にH、F
、CF₃、アルキル、アザール、ヘテロアザール又はアルキルから
なる群より選られ、そしてnは1以上である。)

新質ポリマーの物理及び機械的性質の實質的な向上を提供するために、本発明のセグメント化誘導体状ポリマーは少なくとも約30の微平均セグメント長さ(SL)を有する硬質セグメントを有するべきである。

軟質モノマー単位により分類される経質軟化ポリフェニレンセグメントを含むポリマー（本発明のセグメント化経質軟化ポリマー）の構造のこのような代表的な1つの態様は次のようである。



構造III

(式中、



は経質軟化ポリマーセグメントであり、式中、各モノマー単位上、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立に、H又は可溶化基であり、そして、 $-[a]$ 、は非経質セグメントである。例えば、構造IIIの非経質モノマーから誘導される。ここで、経質軟化ポリフェニレンセグメントは少なくとも約10の炭素原子で置換される。そして、 a は経質セグメント中の平均のモノマー単位数であり、 n は軟質セグメント中の平均のモノマー単位数であり、そして n は少なくとも1である。）

1つの代表的な例において、本発明のセグメント化経質軟化ポリマーは構造IIIを有する。(式中、 $-a-$ は



本発明の経質軟化及びセグメント化経質軟化ポリマーは経質軟化ポリマー骨格中、各10³モノマー単位につき少なくとも1個の可溶化有機基により置換されたモノマー単位を有するであろう。好ましくは、ポリマーは10³のうち少なくとも約1個の可溶化有機基により置換されたモノマー単位を有するであろう。より好ましくは、ポリマーは10³モノマー単位あたり1個より多くの可溶化有機基により置換されたモノマー単位を有するであろう。モノマー単位上に置換され、結合され、又はペンダントである可溶化有機基は1種以上の有機基置換基に可能性を有する有機分子である。用いられる可溶化有機基は、制限するわけではないが、アルキル、アリール、アルカリール、アルキル、アルキルもしくはアリールアミド、アルキルもしくはアリールエーテル、アルキルもしくはアリールケトン、アルコキシ、アリールオキシ、ベンゾイル、フェノキシベンゾイル、スルホン、エステル、イミド、イミン、アルコル、アミン及びアルデヒドを含む。特定の骨格中での可能性を付与する他の有機基も可溶化有機基として用いられる。

代表的な態様において、 R 基のうち少なくとも1個が



(式中、 X は、水素、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、メチル、フェニル、ベンジル、ベンゾイル、ヒドキシ、メトキシ、フェノキシ、 $-SO_2R$ 及び $-SO_2CH_3$ からなる群より選ばれる。)である構造IIIのポリマーは提供される。

別の代表的な態様において、 R 基のうち少なくとも1個が

であり、式中、 R^1-R^4 は独立に、H、 C_1-C_{11} アルキル、 C_6-C_{11} アリール、アルカリール、 F 、 CF_3 、フェノキシ、 $-COAr$ 、 $-CO$ アルキル、 $-COAr$ 、 $-CO_2$ アルキルからなる群より選ばれる。式中、 Ar はアリール又はヘテロアリールである。この場合の軟質モノマーは、1,3-置換ジクロロベンゼンから誘導される。別の代表的な態様において、 $-a-$ は1,3-フェニレンであり、そして1,3-ジクロロベンゼンから誘導される。他の軟質モノマー及びモノマー単位は、任意に明かなように、用いられる。

セグメント化経質軟化ポリマーは、圧縮成形及び射出成形、押出成形を含む経質軟化ポリマーと同一の方法及び装置に用いられる方法を用いて、ブレンド、アロイ及び混合物中において、系加剤として、マトリックス樹脂としてフィルム及び繊維を製造することができる。

経質又は軟化であるが、本発明により提供される真の経質軟化ポリマーと区別してはならない。他のポリマー系は通常に記載される。例えば、長鎖パラ-配向芳香族ポリアミド及びポリエステルはしばしば種々の分子間力により軟化アセンプラーへの秩序を示し、そして、結果として真の経質軟化ポリマーの特定の利点（例えば、高強度及び欠点（低い容積率）を示す。このようなポリマー系は通常には「硬質」「硬質」「硬質」であり、たいくは、エラストマー及びアミド結合は、元来、硬質又は硬質であり、特定の条件下で硬質の配向を取るだけであるからである。より高強度及びより高融点において、それは軟質ポリマーのように振動しうる。芳香族ポリアミド及びポリエステル骨格の理論的な閉鎖はポリフェニレン骨格よりも低いことが自明である。より剛性のポリマーは、強固、強化特性を有するであろう。



(式中、 X は、メチル、エチル、フェニル、ベンジル、 F 及び CF_3 からなる群より選ばれる。そして n は1、2、3、4又は5である。)である構造IIIのポリマーは提供される。

別の代表的な態様において、構造IIIのポリマーは提供される。ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、又は R_4 のうちの1個が、 CH_3 、 Et からなる群より選ばれる。式中、 Ar はアリールであり、 R_2 及び R_3 は、メチル、 F 、 Cl 、 C_1-C_{11} アルコキシ、 CH_3 、 Et 及び CH_3CH_2 基として異なっており、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_3$ 、 $-OC_6H_5$ （カテコール）、 $-OC_6H_4$ （1,2-ジクロロヘキサジオール）及び $-OCH_2CH_2O-$ であり、ここで、 R_4 はアルキルもしくはアリールである。

更に別の代表的な態様において、構造IIIのポリマーは提供される。ここで、 R_1 は $-COOEt$ であり、式中、 X は2-ピリジル、4-ピリジル、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、1-ナフチル及び2-ナフチル又は他の芳香族、縮合芳香族又は置換芳香族からなる群より選ばれる。

異なる代表的な態様において、構造IIIのポリマーは提供される。ここで、 R 基のうち少なくとも1個は $-SO_2H$ であり、式中、 X はフェニル、トリル、1-ナフチル、2-ナフチル、メトキシフェニル及びフェノキシフェニル又は他の芳香族もしくは置換芳香族からなる群より選ばれる。

異なる代表的な態様において、構造IIIのポリマーは提供される。ここで、 R 基のうち少なくとも1個は $-OH$ であり、式中、

R₁及びR₂は同一である又は異なることができる。そして、独立に、アルキル、アール、アルカリール、水素、メチル、エチル、フェニル、-COCH₃、並びに、炭酸エステル、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、
-CH₂CH₂CH₂CH₂-及び-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-等として異なったR₁及びR₂からなる群より選ばれる。

別の態様において、前述した(II)のポリマーは置換され、ここで、R₁重鎖のうち少なくとも1個は-HC(R₂)R₃であり、式中、R₁及びR₂は同一である又は異なることができる。そして、独立に、アルキル、アール、アルカリール、-H、-CH₃、CH₃CH₂、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ベンジル、アール、C₁₂-17アルキル、並びに、炭酸エステル、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-及び-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-等として異なったR₁及びR₂からなる群より選ばれる。

本発明の置換体及びセグメント化置換体ポリマーはよく知られる化学重合及び付加反応により、又はここに記載する新規な方法により製造される。本発明の置換体及びセグメント化置換体ポリマーは置換体及びセグメント化置換体ポリマー並びにモノマー出発物質が同質とすることも可能である。溶剤系中での化学重合付加反応を用いる。例として、モノマー及びポリマーは全ての条件下で完全な可溶性性を示さないであろう。ポリマーは、正確な溶剤-ポリマー対及び他の要因、例えば、温度により、特定の重合条件下でのみ可溶性を示すであろう。明らかに、進行する化学反応用の溶剤にモノマーが完全に可溶性であることが必要ではない。よく知られた技術のように、化学混合物中での用いられる重合度を示す化合物は、溶解したモノマー及び未反応のモノマーの間の平衡により、即ち、溶解したモノマーの一部が反応において連続的に消費されるにつれて未反応のモノマーは溶解を失うに最終することにより、完全に反

応して生成物を提供するであろう。上記に議論するように、モノマー及びポリマーは、少なくとも約0.5重量%のモノマー及び約40重量%のポリマーを含む溶液が製造されるときに、特定の溶剤系中に「可溶性」とあると考えられる。

溶剤中のモノマー及びポリマーの可溶性を測定するために、ペンダント有機基の性質は所望の溶剤の性質に適合しなければならない。このように、もし、置換体及びセグメント化置換体ポリマーが極性溶剤中で形成されようとするならば、ポリマー及びモノマー出発物質のペンダント可溶性有機基は極性溶剤中で可溶性であるであろう。同様に、もし、置換体及びセグメント化置換体ポリマーが無極性溶剤中で形成されようとするならば、ポリマー及びモノマー出発物質上のペンダント可溶性有機基は無極性溶剤中で可溶性であるであろう。従って、可溶性を達成するためには、可溶性有機基の割合及び置換モノマーが溶剤のそれと合っていることが非常に重要であることを見出した。例えば、極性の非プロトン溶剤、例えば、NMP 中で可溶性を達成するために、可溶性有機基は約5より大きい炭数及び約1.5より大きい置換モノマーを有するべきである。

一般に、比較的高い有機割合、例えば、約300より大きい分子量を有するものは非極性の置換体及びセグメント化置換体ポリマーのために好ましい。しかし、幾つべきことには、例えば、置換体及びフェニル置換体ポリマー、即ち、置換1を有する置換トリパラフェニル置換モノマーを含む置換体ポリマーは比較的低いペンダント有機基、即ち、約15-約200の分子量の有機基により可溶化されることが見出した。可溶性は、通常、共に用いられる好ましい相互作用の組み合わせにより達成される。例えば、可溶性は、非常に小さい(即ち、低分子量)であるが、非常に極性の割合のトリパラシ-

(III) 及びアミノ(III')により置換された置換体及びパラフェニルンにおいて達成される。

平面芳香族は、良好にスタックする傾向があり、それらを芳香族結晶性にし、そしてそのため、高い溶解度を与える。このスタックする傾向は、隣接する芳香環、即ち、モノマー単位を平面から脱離するように強いることにより減じられる。このことは、モノマー単位を結合する共有結合に隣接する置換基の付加により行われることができ、実質的な数の二重結合2'-ビニル基結合をもたらす。このような単位は、他のタイプのポリマー系に含まれたときに溶解度の増加を示した。それ故、置換ペンダント化トリパラフェニルの最大の可溶性を達成するためには、モノマーの性質又はポリマーの性質は実質的な数の二重結合2'-ビニル基結合がポリマー中に導入されるようであるべきである。例えば、もし、全てのモノマー単位が1個の非芳香族基を有するならば(例、R₁、R₂、R₃、R₄)、統計的なヘッド-トゥ-テールカードポジションは2'-二重結合をもたらし、しかし、統計的なヘッド-トゥ-ヘッドカードポジションは50% 2'-二重結合及び50% 2'-水素置換の結果をもたらす。完全にランダムなカードポジションは25% 2'-二重結合、50% 2'-水素置換及び25% 2'-二重結合を提示するであろう。

従って、ペンダントもしくは置換ペンダント可溶性基を有する置換体及びフェニル置換アミド溶剤、例えば、N-メチルピロリジン(NMP) 中で可溶性であり、高分子量の置換体及びパラフェニルアミド溶剤中で溶解せられることを特に見出した。ポリ-1,4-(ベンジリデンフェニル)-1,4'-ビスニッケル酸塩での還元カップリングにより2,5-ジクロロベンゾフェノンから誘導せられる。得られたポリマーは非常に高い粘度を示し、そして、エタノールもしくは他の非溶剤での応答により凝固せられる。乾燥したポリマーは、

NMP、ジメチルアセタミド、フェニルエチル、n-クレゾール、酢酸、アニソール、クロロホルム中で55% NMP、クロロベンゼン及び同様の溶剤中に可溶性である。



504456 (11) (continued)

ポリマー-1の分子量は、モノマー/触媒比、反応体及び溶剤の純度、溶剤の乾燥度、触媒濃度等を含む重合の正確な条件に依存するであろう。至給が結晶性されることによる方法は分子量に大きな影響を与える。至給が最も結晶性であるときに、即ち、反応時間は最も短くときに最も分子量が得られるであろう。至給が結晶性ではないときに形成されるクラップを含まない非結晶性材料であることは重要である。下記の表において与えられる至給結晶化方法は善である。そして便利であるが、他の結晶化方法は適切であり、ソニケーション、超音波及び他の手段による誘導、改変及び乾燥を有する。反応の温度及び特に反応の初期に至給が非対称に重合されることも重要である。

分子量は多くの方法により測定されることができ、その殆どは相対的な分子量のみを与える。2つの最も広く用いられる方法は、粘度及びゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)である。固有粘度[η]はEhrk-Heweizの等式:

$$[\eta] = 1.74 \times 10^{-4} M_w^{0.75}$$

により分子量に関連する。乾重ポリマーでは、αは通常、約0.6であり、しかし、置換ポリマーでは、αは通常より大きく、2ま

ノマー単位の還元カップリングから高分子量ポリパラフェニレンを製造するために充分であった。いかなる水及び他の非プロトン性不純物が除去された、高濃度に精製された(好ましくは33%純度より高い)パラジウムベンゼンモノマーを利用することが高く評価される。例えば、1) 高濃度のニッケルクロロリド、2) 高濃度のヨウ化ナトリウム、3) 高濃度のフェニルエチルニッケル、及び50重量部の無機塩の混合物は約30重量部のパラジウムベンゼンモノマーの混合物に有効である。重量は好ましくは約50℃で行われるが、約25℃〜約100℃で有効である。モノマーの塩/ニッケル触媒の重量の比は約10〜約5000の範囲内において変化する事ができ、そして、原料の塩/モノマーの重量の比は少なくとも1.0である。ホスフィンリガンドの重量/モノマーの重量の比は約3.0〜約10以上で変化する。ホスフィンリガンドは、所望しない副反応をもたらす高活性触媒としたニッケル等触媒の生成を抑制するために約2.5倍以上であるべきである。無機塩促進剤の使用は任意である。用いられるときに、無機塩促進剤は約0.05%〜10%の濃度であるべきであり、好ましくは約0.1である。無機塩促進剤の例としては、アルカリヨード、アルカリプロミド、ハロゲン化亜鉛等である。これらの促進剤は、アルカリハドのニッケル触媒カップリングの副産物である無機塩を減じ、又は増加する。従来技術又はゼンジン化無機塩促進剤は、ニッケル触媒カップリングにより製造されるものに、次のタイプの触媒は好ましい結果を生じ、そして得られるべきである: ハロゲン化、酸、アルコール、第一及び第二アミン、ニトロ基、及びあらゆるプロトン性基。これらのタイプの触媒が置換されるならば、それらは記載された形にされるべきである。上記に記述したニッケルリガンドホスフィン触媒を用いるときに、高分子量ポリパラフェニレンを得るために充分に反応性のモノマー

を選択するように注意しなければならない。もし反応性が低くされれば、より副反応が起こりそうであり、それが分子量を制限し、及び/又は触媒を消費させる。また、パラジウムアレーンのハロゲン基は、触媒が何れ及びその位置により異なる反応性を有しうる。それ故、ポリマー骨格に沿ってのモノマー基の配列(例えば、ヘッド-トゥ-ヘッド、ヘッド-トゥ-テイル及びテイル-トゥ-テイル)はモノマーのハロ基の相対反応性により大体決定されるであろう。コポリマーが製造されるときは、相対反応性を考慮することも重要である。例えば、コポリマーにおいて異なるモノマー基の完全ランダム分布が望まれるときに、同様の反応性のモノマーを選択することが望ましい。逆に、ブロック型コポリマーを得るために、実質的に異なる反応性のモノマーが選択されることが望ましいが、もし、モノマーのいずれかの反応性が低くされれば分子量は制限される。

一般に、得られるポリマーもしくはコポリマーの質、構造、又は性質についての部分の予知をするためには、モノマーもしくはモノマーの反応性の部分の知識を有することが望ましい。例えば、種々のモノハラレーンモノマー化合物の相対的なカップリング反応性をニッケルトリアルキルホスフィン触媒を用いて決定するために米国特許第5,000,000号(米国特許第5,000,000号)を用いる。そのような実験結果を、対応するパラジウムモノマーもしくはモノマーの相対反応性を評価するために用いる。一般に、最も高い分子量を得るためには、上記に記載の好ましい反応条件下で行われるときに、高い反応率が約4〜8時間以内に達成されるようにモノマーは選択されなければならないことを発見した。

例えば、2,5-ジクロロペンタメチルベンゼンの還元カップリングから対応するポリパラフェニレンを製造することが望ましいならば、

3-クロロペンタメチルベンゼン(通い)及び2-クロロペンタメチルベンゼン(通い)の相対反応性が考慮されるべきであり、ヘッド-トゥ-ヘッド及びテイル-テイル配列が期待され、そして分子量が制限されるべきことが期待される。同様に、パラジウムベンゼン及び2,5-ジクロロペンタメチルベンゼンモノマーを含むコポリマーを製造したいならば、クロロベンゼン、2-クロロペンタメチルベンゼン及び3-クロロペンタメチルベンゼンの相対反応性が考慮されるべきである(例えば、実施例23から、反応性が同様であり、そして速く、そのため、高分子量のランダムコポリマーが期待されるであろう。)

Y.H.Kim, Polymer Reprints, 1988, 29, 310 及びH.Rehner, Polymer, 1989, 30, 1060 により報告されるように、ポリフェニレンを製造するアルキル基カップリングは、パラジウム触媒としたハロアルキルを含む混合物によっても行われる。ポリパラフェニレンの合成に必要なパラ-ハロアルキルは、低活性モノマーは、低活性のブチルチウムによりパラジウムベンゼンのモノリチ化、及び、続くトリメチルボレートクエンチ及び水性ワークアップにより製造される。これらの反応は低活性トリチウムのような低活性の存在下で、芳香族及びエニール性触媒中で行われる。それ故、このタイプの反応は、アルキル、アリール、アルキル、アルキル、アルキル、ポリアルキル、アルキル、ポリアルキル、アルキル、ポリアルキル、アルキル、ポリアルキル等により置換されたポリパラフェニレンを製造するために適切である。

他の重要な反応は結合のための原料の選択は、反応タイプ及びモノマーに付いた可溶化基のタイプに依存するであろう。溶解基は触媒とともにグリニャール試薬を用いたアルキルモノマーの結合のために、選択される触媒はエーテルであり、そして最も可溶化触媒はエーテル。例えば、フェニルフェニル及び芳香族アルキルである。アノード重合はアセトニトリル製剤中で行われ、そして

エーテル及び芳香族触媒。例えば、フェニルエーテル及びベンゲルは好ましい触媒であろう。

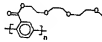
モノマー単位の公知であり、又は公知の原料物質から従来の化学反応により製造される。例えば、1,4-ジクロロペンタメチルベンゼンは2,5-ジクロロ安息香酸から2,5-ジクロロペンタメチルクロリドを経て、次いで芳香族化合物。例えば、ベンゼン、トルエン、ジフェニルエーテル等とのフリードランドクラフツ縮合により製造される。2) 低活性アルキル基で置換したパラジウムベンゼンモノマーは、水酸化ナトリウム及びベンゾトリチウムアンモニウムクロリドの存在下で、フェニルを対応する1-ハロアルキル。例えば、ペンタメチルクロリドと反応させることにより、対応する2,5-ジクロロペンタメチルベンゼンから製造される。置換クロロベンゼンはアミン基のジアルキルにより変換する2,5-ジクロロペンタメチルベンゼンから製造されることができ、対応するジクロロペンタメチルベンゼンと反応する。ジアルキルベンゼンは銅の塩の存在下で炭素塩により変換され、芳香族化合物を形成する。

有機触媒中に可溶性であることに加えて、高くべきこと、本発明のポリマーは、例えば、低融点又は射成形性により特徴づけられることができる。例えば、ポリ(1,4-ビフェニル)モノマー(ポリフェニレン)の2)の射成形された材料は2)リソグラフィ/平方インチ(MSI)より大きい回路特性を示す。



ポリ-1,4-(イ-フェノキシベンゾイルフェニレン)、2

本発明のポリマーの懸濁液は、非溶融性液体を形成するように溶解するであろう。ポリ-1,4-(メトキシエトキシエトキシエトキシベンゾイルフェニレン)、3は、もし空気中で乾燥されれば、約250℃において高度融性液体である。300より低い分子量の側基を有する高分子量ポリベンゾイルフェニレンは溶解形成されることができたことは全く予想されなかった。このようなポリマーが分解なしに溶解することは更により驚くべきことであった。



ポリマー3

越える固有粘度及び500,000を越えるGPC分子重量でさえ、最高粘度も、又は、サーモトロピック液晶相も形成しないことを予期せざるに発見した。このことは、液晶が悪いウェルドライン、低い秩序方向の機械特性、低い圧縮強度及びフィブリル形態をもたらすときに、成形操作に有利である。ポリマー1及び2は、対称的に、ほぼ等方性形成されたフィルムを提供し、結晶の証拠を示さず、そしてフィブリル構造を有しない。本発明のポリマーの低い結晶性は、成形、マトリックス樹脂、光学ポリマー及びブレンドングを必要とする多くの用途に有利である。

本発明のポリマーは可溶性であり、そして溶解するため、それらは様々な技術を用いて加工されうる。ポリマー溶液は溶解熱により凝固して結晶化されることができ、ここで、ポリマー溶液はオリフィスを通して直線的に非溶融中に押し出される。ポリマーは皮膜状に高速度乾燥層を形成し、そしてそれは、一度乾燥して洗浄され、乾燥され、更に加工されうる。多量オリフィスを有する紡糸口金はポリフィラメントを形成するために用いられうる。オリフィスは円形以外の形状を有しうる。本発明のポリマーは、また、乾燥ジェット凍結形成されることができ、エッジギャップは熱伝導率及び非弾性の点に維持される。

繊維はフィルム状態から紡糸されうる。フィルムは、液体とは実質的に異なる弾性率を有し、そして、フィルムからできた繊維は繊維又はテキストリングフィルムは、しばしば、単独な溶液から製造されたものと顕明に異なる物理特性を有する製品を提供する。フィルムから紡糸された繊維は高度の分子配向を有することができ、結果的に、より強く剛性の繊維になるであろう。

繊維はメルトから直接的に紡糸されることができ、この方法は、それがいかなる溶剤も必要でないで、環境的に最も清浄である。

可溶性に加え、側基は可塑性をも付与する。即ち、側基は熱加工に適切な範囲にT_g及び溶解粘度を低下させる。側基を有しないポリベンゾイルフェニレンは本質的に不塑性である。それは高粘度及び高圧で熔結されうるが、それは従来の技術で射出しにくくは圧縮成形され、又は熱加工されることができない。両側に、他の公知の硬質線状ポリマー、例えば、ポリ(ベンジスチアゾール)及び硬質線状ポリノリンは熱成形できない。本発明のポリマーは熱成形性である、非常に非常に硬質の側基を有する硬質線状ポリベンゾイルフェニレンは溶解性であろう。例えば、3のトリエネングリコール側基は低いT_g及びT_mを付与する。更に短い側基は可塑性を付与する。ポリマー1は分子重量105の側基を有し、そして意外的な柔軟性を有しない。ポリマー1及び2は圧縮成形されうることは予期されなかった。驚くべきことに、更に比較的高分子量の1 (M_n15, M_w350,000、ポリスチレン標準に対するGPCによる)は半透明から透明なフィルムに形成されうる。

本発明のポリマーは非常に高い引張弾性率を有する。等方性キャストフィルム及び圧縮成形された試料は1リオンポンド/平方インチ(MPSI)〜3 MPSIの範囲で弾性率を提供した。同一のポリマーでは、弾性率は、分子重量が増加するとともに増加する。高弾性率はこれらのポリマーの硬質線状の性質の明らかな性質である。ポリベンゾイルフェニレンは試験されるために完全に硬質のフィルムを提供するには低すぎる分子重量を有するからであろう。

硬質線状ポリマーは、それらの分子重量及び、そのため分子重量が限界を超えて増加するならば、液晶溶液を形成することがよく知られる。多くの硬質線状ポリマーは、それらが溶解するときに、液晶相を形成することが知られる。ポリマー1、2及び3は、7を

ポリマーは熱処理し、そしてオリフィスを通して押し出される。即ち、溶解後の結果としてオリフィスで凝固が起こりうる。マルチフィラメントはメルトから紡糸されうる。

あらゆる方法により紡糸された繊維は物理及び化学特性に影響を与えよう更に処理されうる。更なる延伸、加熱、張り等は機械特性を上昇させるために用いられうる。表面酸化、還元、サイジング、コーティング、エッチング等のような化学処理は、硬質線、マトリックス樹脂、染料等との相互作用のような化学特性を変更するために、また、外観、引張強度、曲げ強度、光、熱及び湿分に対する耐性等のような物理特性を変更するために用いられうる。図1を参照して、本発明の実施により提供された硬質線状又はセグメント化硬質線状ポリマーを含む、複数のモノフィラメント2を含むマルチフィラメント繊維10の標準式図が示される。

本発明のポリマーはフィルムにも加工されうる。繊維に関するように、多くの異なる方法はフィルム製造のために用いられうる。本発明の硬質線状及びセグメント化硬質線状ポリマーは可溶性及び可塑性の両方であり、全ての従来のフィルム形成技術が適用されうる。フィルムは溶媒から蒸発しにキャストされることができ、そして溶剤は非溶融中への蒸発又は、必要に応じて真空もしくは不活性雰囲気下の乾燥後のいずれかにより除去されうる。凍結法はバッチ法のみならず加工されうる。フィルムは、また、スプレッドを通してメルトから押し出されうる。フィルムはインフレーションによっても形成されうる。フィルムは、また、延伸及び/又は熱処理によっても形成されうる。二層材、積層材、多孔質フィルム、テクスチャードフィルム等のような特殊フィルムは当業界で知られる技術により製造されうる。

フィルムは、繊維のように、延伸により配向されうる。1方向に

治っての面押は一輪配向になるであろう。2方向に治っての面押は2輪配向を提供するであろう。面押はガラス板厚度方向での面押により開始される。面押は可変所により開始される。面押及び熱処理の交互のサイクルの適用により、より複雑な加工は本発明のポリマーに用いられる。

図2を参照して、本発明の実施により製造された硬質膜又はセグメント化硬質膜ポリマーから形成された立方体23の一例23は示される。

本発明のポリマーは、混合液、液体及び固体の分類に有用な膜を製造するためにも用いられる。膜は、例えば、溶剤キャスティングによる非対称膜のように、通常の法により製造される。フィルターは、上に記載のように製造された膜を織ることにより、又は非対称でのポリマー溶剤の法により製造されたトップドファイバー又は繊維材料から不織布マトを形成することにより製造される。

図3を参照して、本発明の実施により提供された硬質膜又はセグメント化硬質膜ポリマーを含む透過率30%の断面断面図は示される。キャスティングの結果として、上部表面24は非常に小さな孔を有し、下部表面25より密であり、それは、より低い孔を有する。板の非対称透過は、より高い導電性及びより低い抵抗を提供する。

コーティング技術は、本発明の膜により形成されることができ、制限するものではないが、それは溶剤蒸発、溶剤の揮発、スピンコーティング、ラタススの塗布、樹液製、押出成形されたフィルム、ラミネート、溶剤透過の透過面及びメルトの成形を含む。

本発明のポリマーから製品を形成するために、種々の成形技術が用いられる。押出、ペレット、ビーズ、フレック、再粉砕物質

及び他の形の硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマーフィルムは、予備混合され、又は別々にフィードされた液体又は他の添加剤とともに、又はそれなしで成形される。硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマーフィルムは圧縮成形されることができ、必要に応じて及び圧力は存在する特定の機会に依存する。正確な条件は、小さな試料の試行錯誤の成形により決定される。下部表面は、熱重量分析のような熱分析から評価されることができ、下部表面は、例えば、熱的機械分析(TMA)により測定された圧縮率で示される。特定の側面に適切な幾つかの条件を下記の実例に提供する。

本発明により提供されたポリマーの幾つかは、また、射出成形されることもできる。特定のポリマーが射出成形されるかどうかを決定するために、断面下のメルトの粘度を決定することが必要であり、通常、キャピラリーメルトフローレオメーターを用いる。通常、16"secより大きい粘度で16,000ポイズより低い粘度を有するポリマーは射出成形される。射出成形に適切なために、ポリマーは、また、成形操作の前に成形温度で液体でなければならぬ(即ち、ガラス転移温度以下)。成形温度からの再結晶が用いられるように、ポリマーが変化しない程度、再結晶しないならば望ましいであろう。これらの要求に合う硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマーの特定の例を下記に提供する。しかし、射出成形は示された特定の側面に限定されることなく、本発明のあらゆるポリマーの射出成形の利便性は当業者によって容易に決定される。

図4を参照して、本発明の実施により提供された硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマーから形成されたリードーム26の図式図は示される。リードーム26は航空機の翼の端に取付けられる。リードームは、本質的に、機頭に自立のレーダー透明カバ

ーである。

フィルム及び繊維に加えて、他の形の硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマーは押出しにより製造される。制限しない例は、山形材、矩形材、六角材、中空材、I-ビーム材、線材、長方形管、シート、シート、正方形材、正方形管、T-セクション、管、又は特定の用途に必要な他の形を含む。引張成形は押出しに類似し、ここで、繊維強化剤は押出したポリマーに選択的に加えられる。本発明のポリマーは繊維、例えば、炭素繊維又はガラス繊維とともに引張された熱可塑性プラスチックマトリックスとして用いられる。別には、本発明のポリマーは、より低い加工温度の熱可塑性プラスチックの引張成形用の繊維として用いられる。第一の場合、例外的な導電性及び高強度を有する複合材になるであろう。第二の場合、中位の導電性及び強度を有する、より低コストの熱可塑性プラスチックは、硬質膜又はセグメント化硬質膜ポリマーフィルム繊維の織入により高い弾性率及び強度を有する複合材を形成するであろう。このような複合材は、強化繊維自体が熱可塑性であり、そして繊維の7より高い強度での更なる加工は繊維がマトリックスと弾性率及び/又は圧縮に適合しながら繊維の織入になるであろうという点でユニークである。

上記に及ぼした多くの形の硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマーフィルム、管、線、フィルム、シート、ロード等は他の材料と組み立てられ、又は混合されて、より高い強度の製品を生じることがある。シート材料は切断され、スタンピングされ、融着され、又は熱処理される。例えば、プリント回路基板は加工によりシート又はフィルムから製造されることができ、ここで、銅が片面又は両面に付着され、導電性層によりパターン化され、エッチングされ、その後、孔開けられ、そして数枚のこのようなシ

ートは接着されて最終のボードが形成される。このようなボードは、それがいかなる繊維強化材をも含まないという点で新しい。このような強化材は、本ポリマーの非常に高い弾性率のために必要ない。このようなボードはラップトップコンピュータのこのような前面に保護空間に良好に適合するように、熱及び圧力を加えることにより新平面に曲げられるという点でユニークである。シート及びフィルムも、ハフリング、キャピット、コンチナー、カー、シェン、プレート、ファンダー、フールドのあらゆる種に熱成形される。

図5を参照して、4層板厚54の無縫式断面断面図は示される。図5は硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマー膜厚52を含む。図5は膜厚52中に埋め込まれ、2つの内部層厚56を形成する。ボード断面上の網線54は2つの外部層厚56を形成する。パイ54は異なる導電性を有するために用いられる。パイ54は内部面の中の片方の導電性に2つの外部層厚の導電性を有する。膜厚52は長方形硬質膜ポリマー、セグメント化硬質膜ポリマー、ブレンド、単体、又は繊維を含む複合材であろう。

図6を参照して、本発明の実施により提供される硬質膜又はセグメント化硬質膜ポリマーを含むトップドファイバー62からなる不織布マトは示される。このような不織布マトはトップドファイバー等として用いられる。

図7を参照して、本発明の実施により提供される硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマーを含むフィルム70のプロファイルは示される。

硬質膜及びセグメント化硬質膜ポリマーフィルムはマルチチップモジュールの導電体とも形成される。マルチチップモジュール(MCM)はプリント回路基板と同様であるが、但し、集積回路はブライアパッケージングなしに直接的にMCM上に取付けられる。集

異国路は、この書に記されることになり、各地の町中を走り回り、
全体のシステム全体を勘知し、伝説を解き、そして大規模作戦
を増加する。マルチチャプターゲームの基本的な決定は10に示す。
異国路及び電線伝送導線の相互の層が存在する。電気及び色学的に
結合する異国路の手段、及び、2番目に最も高いレベルのパッ
ケーティングの相互結合は提供される。このような配線は多くの
幅広い方法により製造される。本発明の異国路状及び異国路状が
フィジカルに接続し、且つ、一般的な環境中に溶解するので、
配線網に使用されている限りいかなる方法にも適用される。

図8を参照して、本発明の構成により生成される、WDMの物理的構成断面図は示される。WDMは、通常「必ずしも必要ではないが」、集光部と分光部とに用いられるとの両側の光学平面上に形成されることが好ましい。類似しないようにして、WDMには波長選択性ゲジメント化波導回路ポラリゾーション層の上に、表面に反射率の高低性を有するシリコン材料からなるビーズコーティングし、これにより透明体層を形成するとともに容易に製造される。ポラリゾーションは必要なら、更に他の異方性材料に還元する。同様の波長選択性ポラリゾーション上に行き着く。そして、フォトマスク（示されていない）が付着され、露光され、現像され、そしてレジストの厚さを異なるパターンを通して予備のウェッジングを受ける。波導回路又はセグメント化波導回路ポラリゾーションの第三の層はビーズコーティングし、そして硬化される。下部の領域のパイアは、例えば、レザーードルよりよく知られる。類似及び略称の異なるものはあるが、そしてパターン化される。完成されたWDMは出射の特性により、層状の構造の層を成する。WDMの各電極はフィルムの膜、スプレーコーティング法は発生させることができる方法として取扱われる。波導回路又はセグメント化波導回路ポラリゾーション

容易であろう。本発明の硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーを含む繊維を含まないリードームは射出もしくは圧縮成形され、又はシートからスタンピングされ、又は原料から機械加工されうる。

[illegible]

硬質塊状又はセグメント化硬質塊状ポリフェニレンとともに用いられる添加剤の制限しない例は、定着剤、酸化防止剤、カーボンブラック、炭素繊維、相溶剤、硬化剤、染料、顔料、ガラス繊維、顔料、金属粒子、難燃剤、原料、可塑剤、ゴム、シリカ、難燃剤、硬化剤、四吸収剤等である。

本発明の経管挿入又はセグメント化硬質挿入ポリマーは他のポリマー及び起爆物の性質を変えるための添加剤として用いられる。比較的少量の本発明のポリマーは載置ポリマーの機械特性を實質的に向上させる。ポリスチレンとポリフエニレンオキソンのブレンドの約5%のポリマー1)の添加は引張強度を率約50%増加させる。本発明のポリフエニレンは他のあらゆるポリマーに添加せられる。例

自体が感光性であることができ、加工の更なる方法を可能にする。硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレンの感光性は側基並びに触媒及び増感剤の添加によるであろう。

本発明のポリマーは上記のいずれか又は他の方法による加工の方法に、併用される他のポリマー、添加剤、充填剤等、組成的に呼ばれるように加えられ混合することもできる。例えば、本発明のポリマーは、特定の量の、その性質のポリマーとブレンドされたブレンド物から形成された混合物とを含有する。このように、このようなブレンド物の製造可能な成分は、本発明のポリマー、例えば、フィラー、スリッド、ロッド、又は硬化剤等の成分とは異なる。また、本発明のポリマーは、他の成分と組み合わせることも可能である。本発明のポリマーは、他の成分と組み合わせることも可能である。本発明のポリマーは、他の成分と組み合わせることも可能である。

読解能力の質的向上に必要とされる知識とスキルを有している。読解能力は読解力と読解態度とを指し、読解力とは読解の過程で必要とされる知識とスキルを指し、読解態度とは読解の過程で必要とされる態度を指す。読解能力の質的向上に必要とされる知識とスキルを有している。読解能力は読解力と読解態度とを指し、読解力とは読解の過程で必要とされる知識とスキルを指し、読解態度とは読解の過程で必要とされる態度を指す。

様特性の向上の度合いは、添加のポリフェニレンなしでの他のポリマーの性質、使用されるポリフェニレンの量、ポリフェニレンが他のポリマー中で可溶性である度合い、及び添加剤又は相溶剤の量及びタイプに依存するであろう。

一に、真なる「ゼータ」のポリマーは存在しない。この原因は以下の二つの理由がある。そしてこの二つの原因は真なるゼータの「コア」に知られる。殆ど全ての他の複素ゼータには、奇点の存在を伴う。例えば、水素結合、又は「ナノ」増大作用のような効果をもたらす。複素化しないゼータの「コア」、しばしば、第三のポリマー、通常、ブレンドそれより全てのゼータと両隣のゼータとを、彼等が充分な分子重量の領域へと「変換」することである。これら及び他のタイプの「複素化」の過程は通常に知られる。これらの過程は「実質的」な意味ではゼータ化現象である。ゼータ化現象はポリメレン化に類似し、類似したものでその利用法を向上させる。このようにゼータ化現象はポリメレン化と似（相互作用するゼータ化及びゼータ化のポリマー）と似（相互作用するゼータ化）を有するポリメレン化は、2本のポリマーの間の相互作用と作用するであろう。より具体的に分岐点は、NMP、1,2-ジメチルエチルアセトアミド及びジブチルアセトアミドなど非発現のポリメレン化を触媒することにより触媒性を触媒するであろう。触媒作用はゼータ化に影響を及ぼすポリメレン化の特定の触媒はブランド中の能力に依拠するであろう（この場合も通常と異なるであろう）。一般に、高価なものは少ないであろう。ゼータ化と触媒の両方の触媒作用により触媒は触媒するべきである。完全な触媒性は必ずしも必要でないとも思われるであろう。ある「ブランド」があり、しばしば分子レベルで、限られたレベルに。このようなブランドは特定のゼータと異なる性質を示し、そしてしばしば異なる。巨視的な触媒作用ブランド

え利用性を有することができ、そして複合材の別の形と考えられる。

従来構造及びセメント化後硬化後ポリフェニレンは製造所、製造所、強化剤の添加剤として、又は耐クラック性、熱膨張係数、強度、弾性率、引張強度、硬度、耐水性、ガス透過性及び耐燃性を制御し、又は向上させるために特に有用である。

一般手順

1. 2,5-ジクロロベンジル系含有化合物

種々の2,5-ジクロロベンジル系含有化合物(例えば、2,5-ジクロロベンゾフェノン及び2,5-ジクロロベンゾアミド)は2,5-ジクロロベンゾクロリドから容易に製造される。純粋な2,5-ジクロロベンゾクロリドは、トルエン溶液において市販の2,5-ジクロロ安息香酸と安価過剰のチオナルクロリドとの反応から得られる混合物の真点留留により得られる。2,5-ジクロロベンゾフェノン(例えば、2,5-ジクロロベンゾフェノン、2,5-ジクロロベンゾフェノール、及び2,5-ジクロロベンゾフェノール)は、触媒として塩化アルミニウム2-3モル重量を用いて、0-5°Cにおいて2,5-ジクロロベンゾクロリドより過剰のベンゼンもしくは炭化ベンゼン(例えば、それぞれ、トルエン、アニソール、又はジフェニルエーテル)のフラスコクラフベンゾクロリドにより製造される。水でのケン化時に得られた固体生成物はトルエン/ヘキサンの混合物により精製される。2,5-ジクロロベンゾクロリド及び2,5-ジクロロベンゾクロリドは、トルエン中、2,5-ジクロロベンゾクロリドと、モノール又はビスモノールのいずれかの反応によりそれぞれ製造され、後述する塩化水素をトランプするためにピリジンが加えられる。ピリジンニウム塩及びあらゆる過剰のアル

ンを洗浄した後、生成物はトルエン溶液から結晶化される。

2. 反応混合物

反応混合物は、ジフェニルエーテル(例えば、1モルの塩化水素で処理の225 メッシュ反応ダストを2-3回洗浄し、約100-120°Cで乾燥後、真点又は不溶性溶媒中で洗浄した後で得られる。得られた粉体は篩に掛けられ(例えば、150 メッシュ)は篩選できようである。)、時々形成される、より大きなクラフを除去し、高活性を確保する。この物質は貯蔵に用いられ、又は、酸及び過分の不溶性溶媒系下で貯蔵されるべきである。

次の特定の製造例は本発明の表示であるが、いかなる方法でもそれを制限するとは解釈されるべきでない。

実施例1

ポリ-1,4-(2,5-ジクロロベンゾフェニレン)

無水ビス(トリフェニルホスフィン) ニッケル(II)クロリド(34.7g, 53ミリモル)、トリフェニルホスフィン(164.6g, 741ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(34.4g, 231ミリモル)及び325 メッシュ活性炭(181.8g, 2.81ミリモル)を不溶溶媒系下でボトル中で重量計量し、そして、1.6 リットルの無水 θ -メチルピロリジノン(OPP)を含む乾燥した3リットルガラスコに、新しい窒素の気流に向かって加えられた。この混合物を約15分攪拌し、漸次になった。その後、固体2,5-ジクロロベンゾフェノン及び約0.8 リットルの無水 θ -メチルピロリジノンを加えた。最後に窒素の熱(モノー層による)の壁、濃く濃縮された反応混合物の温度は30分以内に約60°Cに加熱され、そして、そこで(60-65°C)に冷却槽の壁により保持した。異なる10-15分間の加熱の後、反応混合物の粘度は急激に増加し、そして攪拌を中止した。65°Cでの混合物を数回加熱した後、得られた粘性溶液をエタノール中に1モ

ルの塩酸10L中に注ぎ、過剰の無水炭を溶解させ、そしてマクモナーを回収させた。この結果を蒸留して、そして生成物をアセトンで抽出し、乾燥して236g(85.0%)の無色透明な粉体を回収した。

原料は、40°CでDMP 中、0.05モルリチウムプロピド中で7.26L/gの固形物密度を有するものが分かった。GPC 分析は低い分子重量ポリスチレン標準と比較して550,000-600,000の重量平均分子重量を示した。

実施例2

ポリ-1,4-(2,5-ジクロロベンゾフェニレン)

38 ヶフラスコに、乾燥後、真点留留及びB1 スラバークラフに反応したクロリドを乾燥した22Lの開口ガラスコに2,5-ジクロロ安息香酸(4500g, 21.5モル)及びフェニルエーテル(5448g, 32.3モル)を加えた。水中で攪拌しながら溶液を5°Cに冷却し、そして塩化アルミニウム(3704g, 27.8モル)をゆっくりと加えた。約300gの塩化アルミニウムが加えられた後、溶液は急激に冷却した。攪拌を約15分間わたって減速し加えた。その後、フェニルエーテルを攪拌するために攪拌を中止した。加熱後の反応混合物の温度は約35°Cであった。その後、反応混合物を約30分間攪拌し、約20gの氷水中に注いだ。大きな氷がかった塊を約12Lのメチレンクロリドを加えることにより溶解し、そして攪拌した。有機層を分離し、水層を少量のメチレンクロリドで抽出した。メチレンクロリドを混合有機層から容易により除去した後に、残留物をメチレンクロリド(2x18L)から2回再結晶化し、冷却されたヘキサで洗浄し、真空を施し、そしてその後、真空乾燥して5387gのモノマー(123)を提供した。残りの生成物の後で回収のために、母液を保

存した。

ポリ-1,4-(2,5-ジクロロベンゾフェニレン)

フラスコに、乾燥後、真点留留後、真点留留を有するサーケル及び窒素-ベンゾラジンを乾燥した18Lの開口ガラスコに、真点留留で、ビス(トリフェニルホスフィン) ニッケル(II)クロリド(34.7g, 53.9ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(34.4g, 231ミリモル)、225 メッシュ活性炭(181.8g, 2.81ミリモル)、トリフェニルホスフィン(279.3g, 1065ミリモル)及び無水 θ -メチルピロリジノン(OPP)(3400ml)を加えた。この溶液を攪拌し、そしてセトエーテルで40°Cに加熱した。モノマー2,5-ジクロロベンゾフェノール(925g, 27.25ミリモル)を加えた。80°Cの温度より高く加熱するために氷水を用いた。温度が36°Cに低下し、そして、その後約65°Cに上昇した。約15分後、混合物は粘性になった。17分後、溶液は非常に粘性になり、そして攪拌を止めた。反応混合物を室温にさせ、そして一晩放置した。翌朝、反応混合物をアセトン溶液中に溶解させ、プレンドラで抽出した。その後、この混合物をエタノール中の1モル濃度中で数日間、攪拌し、過剰の無水炭を除去した。このポリマーを過剰により回収し、水及びアセトンで洗浄し、15Lのメチレンクロリド中に溶解させた。この溶液をセライトの援助で10 μ mのポリプロピレン膜を通して濾過し、同様のセライト中で乾燥させ、逐次、アセトンで3回抽出し、そして乾燥して780gの無色透明なポリマー(94)を提供した。GPC 分析はポリスチレン標準と比較して、1.97の多分散性を有する653,000の重量平均分子重量を示した。

実施例3

ポリ-1,4-(2,5-ジクロロベンゾフェニレン) エタノール

2-[2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ] エチル 2,5-ジクロロベンゾエート
ゾート (トリエチレンジクロール 2.5-ジクロロベンゾエート)
 Dear-Slack 水分抽出液、硫酸性揮発及び凝縮器を装備した丸型フラスコに、2.5-ジクロロ安息基酸(20g, 0.11モル)、トリエチレンジクロールモノエーテル(20ml, 0.17モル)、濃硫酸(0.4ml)及びベンゼン(100ml)を加えた。この混合物を3日間遠度して約1.4mlの水を回収した。この溶液を室温に冷却し、そして溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。残留物をエーテルで抽出し、無炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、ブラインで洗浄し、そして硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤除去後に得られた固体を、溶剤としてメチレンクロリドを用いて約5gの低沸点アルミナを通して濾過することにより精製した。溶剤の蒸留後、留分を真空中で濃縮しながら一晩乾燥し、30.4gの純粋なエステル(88%)を提供した。
ボリ-1,4-(2-[2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ) エチル 2,5-ジクロロベンゾエート

MP(7.5ml)を含む100ml 丸型フラスコ中にブローボックス中の無水ニッケル(1)クロリド(30g, 0.23ミリモル)、ロウ化ナトリウム(125g, 0.83ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.5g, 1.91ミリモル)、溶媒蒸留ダスト(0.65g, 10.15ミリモル)を計量して加えた。この混合物を50°Cで40分間、回流条件下により攪拌し、淡黄色溶液になった。モノメチル化されたトリエチレンジクロール2.5-ジクロロベンゾエート(2.6g, 7.95ミリモル)をニート溶媒としてリソリドに加えた。この混合物を3日間、この温度で攪拌し、粘性溶液となった。エタノール(100ml)を加えた。攪拌の後に結晶化を得た。35% 濃縮(10ml)を加えたときに、それは透明で無色の溶液になった。その後、溶液を深い攪拌化トラウム水溶液で中和した。ゲル状ポリマーを含む得られた懸濁液をメチレンクロリ

ドにより抽出した。有機層を蒸留し、そして濃縮した。ポリマーはエタノールにより溶解され、遠心分離により分離され、そして真空中で乾燥された。白色でゴム状の固体が得られた(1.4g, 87%)。ポリスチレン標準と比較した、重量平均分子量はGPC分析により116,000であった。

実施例4

ボリ-1,4-(2-[2-メチルペンゾイルフェニレン])
2,5-ジクロロベンゾエート

無水ニッケル(1)クロリド(22g, 0.17モル)及び1,4-ジクロロベンゼン(120g, 0.882モル)の混合物をフラスコ中で160°Cに加熱した。塩化アルミニウム(80g, 0.45モル)を一回に加えた。塩化水素が溶媒から発生しはじめた。この混合物を170°Cに30分間加熱し、そして、この温度で3日間攪拌した。得られた褐色の溶液を約100°Cに冷却し、そして氷上に注いだ。エーテル(50ml)を加えた。有機層を分離し、そしてエーテルの除去後に真空中で濃縮した。残留物の低沸点物をヘキサンから2回再結晶させ、20gの白色結晶(53%)を提供した。

ボリ-1,4-(2-[2-メチルペンゾイル] フェニレン)

無水ニッケル(1)クロリド(80g, 0.47ミリモル)、ロウ化ナトリウム(175g, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.88ミリモル)、溶媒蒸留ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をブローボックス中で計量して、MP(8ml)を含む100ml 丸型フラスコに加えた。この混合物を50°Cで30分間、回流条件下により攪拌し、淡黄色溶液になった。2.5-ジクロロベンゾエート(2.6g, 7.95ミリモル)のMP(7.5ml)中の溶液を加えた。40分間攪拌した後には結晶化を得た。この混合物を更に10時間、この温度に保持し、その後、更に3日間、60°Cに保持した。反応混合物にエタノールを加えた。固体をベンゼン中に移し、小さな粒に粉砕し、そしてエタノール中の1モル濃度50mlと氷に懸浮した。白粉がかった固体を濾過し、そしてマントと氷と一緒に乾燥した。濾過及び真空乾燥により、1.42gの白粉がかった粉末(85%)を得た。ポリスチレン標準と比較した、重量平均分子量はGPC分析により128,000であった。

実施例5

ボリ-1,4-(2-[2-フェノキシベンゾイルフェニレン])の無炭酸塩

実施例2により提供されたボリ-1,4-(2-[2-フェノキシベンゾイルフェニレン])は真空中で170°Cで数時間乾燥された。乾燥ポリマーを二軸スクリュー押出装置のノッパーに入れ、インレット及びバルブ温度は270°Cにセットされている。

第一の押出し操作において、押出量は50cm³/2mmスリットを有する加熱されたダイを装備している。押出されたシートは空冷され、そして50cm³に切斷される。シート原料はスチール金型の造形された熱盤の形で、250°C及び500psiで圧縮されて熱形成される。

第二の押出し操作において、押出量は10cm³/2mmスリットを有する加熱されたダイを装備している。押出したフィルムは加熱のローラのトレーを通過し、そして、突然、2個のローラの間で異なる速度に加速され、フィルムを約500psiに延伸する。加熱熱によりフィルムの密度をそのTg(約160°C)より高い温度に保つために異なる熱は加えられる。延伸されたフィルムは熱処理され、そして、更なるローラートレー上で冷却され、そして連続ロールとして回収される。

第三の押出し操作において、押出量は出口で各200ミクロン直径の500個の結核口金を有するダイを装備している。ポリマーはダイを通して押出しされ、そして、マルチフィラメントは空冷され、そして巻き取りポビンに回収される。

第四の押出し操作において、押出量は出口で各400ミクロン直径の200個の結核口金を有するダイを装備している。押出したフィラメントは高速で出口から引取られ、約12の延伸比になる。配向した繊維は、巻き取りポビンにより回収される。

第五の押出し操作において、押出量は、1/16インチの直径を有

する1/2インチ管の押出しに適切なダイを準備している。この管は4フィート長さに切断される。

実施例6

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)の山形材の製造

実施例2により提供されたポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン) 200g、ポリスチレン1000g、及びトリフェニルメスフェート100gの混合物を1軸スクリュー押出機のホッパー中に充填する。ブレンドは、1インチ×11インチ×12/16インチの形状スリットを有するダイを通して押出されて山形材を提供する。

実施例7

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)の繊維の製造

実施例2で提供されたポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)50gを、NMP25mlとメチレンクロリド425mlの混合物中に48時間浸漬することにより溶解する。この粘性溶液は0.2mmオリフィスを通して噴出する。

第一の操作において、オリフィスは95%エタノールを含む1メートルのトリフルオロエチレン管で覆われている。溶液はエタノール中に流入されると共に凝固する。凝固したポリマーはオリフィスと反対の末端でトリフルオロエチレン管で引き取り、ここで、それはローラーを通して引かれ、そして乾燥スプールに付着している。引取スプールの速度は繊維に一定の引張応力を提供するよう調整される。

第二の操作において、オリフィスは95%エタノールを含む1メートルのトリフルオロエチレン管から1cmの距離に保たれている。繊維が下に向かうように溶液をオリフィスを通して押出す。溶液はエタノール上に付着したままに凝固する。凝固している繊維は反対の末端でトリフルオロエチレン管で引き取り、ここで、それは一定の引張応力の引取ローラー上に巻かれる。

する。防炎チャンパーを覆われるときに、コートされた炭素繊維は150℃の炉を通過してポリマー粉末を塗布させる。得られたプレブラグは、加熱及び圧力下での更なる成形及び加工により複合材を形成するために用いられる。

実施例11

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)のプリブレグによる複合材製造

実施例10のプレブラグを円筒形フォーム上に巻く。熱及び圧力はプレブラグが円筒表面に接触するときに適用され、それによりポリマー粉末は固結する。円筒は完全に5層のプレブラグにより巻かれる。この操作の前に、新しい層は熱及び圧力の両方適用により下に結合する。このオンライン固結化はオートクレーブの使用なしに大きな部品を製造することを可能にする。

実施例12

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)繊維による炭素フィラメント製造

実施例5の炭素の押出し装置の繊維ローラーを500フィラメントの炭素繊維を通して、ポピン上に置く。得られたローラーはノーズコーンをフィラメントを導くために用いられる。ノーズコーン及びフィルムを200℃の炉に1時間入れ、ポリマーフィラメントを固結化する。

実施例13

経年劣化ポリフェニレン繊維の引張特性

実施例5の炭素の押出し装置の繊維ローラーをトリエーテルエーテルケテンを通して連続的に引き、そしてダイを通して同時に押出しスリット付きバルを形成する。

実施例14

ポリカーボネート/ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)

実施例8

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)によるシリコンウェハーのコーティング

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)50gを、NMP25mlとメチレンクロリド425mlの混合物中に48時間浸漬することにより溶解する。シリコンウェハーはポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)の薄層で、300rpmで15分間、次に1500rpmで40分間、溶液をスピンドルすることによりコートされる。コートされたウェハーを100℃での乾燥炉内で1時間、更に乾燥する。

実施例9

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)によるメルトスプレコーティング

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)50gとポリスチレン400gのブレンドをスプレーガンで加熱されたワイヤーバーに噴出する。加熱ブレンドを圧縮空気によりガソールを通して押出し、細い噴霧を形成させる。金属部分がワイヤーにより均質に覆われるように噴霧は向けられる。コートされた部分はポリマーコーティングを平滑化させるために炉内に更に加熱される。

実施例10

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)の精密プリブレグ

実施例2により提供されたポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)約10ミクロンの平均粒子サイズを有する粉末とに製造する。この粉末を粉末を保持する手段を有する精密チャンパーの底に入れた。炭素繊維ローラーチャンパーを通して引き取り、その時、層状された粉末はダストクラウドを形成し、そして炭素繊維に付着

シ)ブレンドの吹込成形

例10のポリカーボネートと実施例2により提供されたポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)のブレンドは射出成形装置中で用いてリットルボトルを製造する。加工において、ポリソンは射出成形操作により形成され、そのポリソンは金型に移動され、そして金型を満たすように調整される。冷却後、仕上がりボトルは金型から取り出される。

実施例15

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)

粉末ビス(トリフェニルメスフェート) ニュケル(11)クロリド亜鉛粉末(42g)、6.42モル)不活性雰囲気中でボトムで重量計量し、そしてリットルの無水酢酸を含む伊純化した22リットルガラスコックに、新しい装置の内部で加えた。この混合物を約15分間攪拌し、粉末色になった。その後、固体は2.5-ジクロロフェノキシベンゾイルフェニレン及び別の2リットルの無水NMPをガラスコックに加えた。初期の攪拌の電熱(モーター冷却のため)の後、熱く攪拌された反応混合物の温度を約65℃に15-20分間保たれて加熱し、そして冷却物の使用によりそこに保持した。更なる10-15分間の攪拌後、反応混合物の粘度は劇的に増加し、そして攪拌を停止した。反応混合物の一端にわたる室温への冷却の後、得られた粘性溶液はエタノール中1モル濃度2%中で凝固し、過剰の炭素を溶解させ、そして、ポリマーを回収させた。この懸濁液を濾過し、そして攪拌物をエタノールで、その破砕セクションで連続的に抽出し、そして乾燥した。

高純度を達成するために、数ポリマーを約35リットルのNMPに溶解し、1.2ミクロン(公称)のポリプロピレン繊維フィルターを通して圧力濾過し、約70リットルのアセトン中に凝固させ、アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥して1.16g(0.13収率)の微細な粉末

色の粉末を得た。

この試料は40℃でNMP中の0.05モルのリタムプロロイドで5.0dL/gの固有粘度を有することが判明した。GPC分析は狭い多分散のポリスチレン標準と比較して450,000～500,000の重量平均分子量を示した。

実施例16

コポリマー-[1,4-(ベンジルフエニレン)]-[1,3-フェニレン]

無水ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)クロライド(10g, 15.1ミリモル)、トリフェニルホスフィン(50g, 0.19モル)、ヨウ化ナトリウム(12g, 81ミリモル)及び325メッシュ活性亜鉛粉末(50g, 0.82モル)を不活性雰囲気中でボトム中に重量計量して、800mlの無水NMPを含む2リットルフラスコ中に懸濁液状態で加えた。この混合物15分間攪拌し、原料を添加になった。その後、2.5-ジクロロベンゾフェノン(127g, 0.51モル)と1,3-ジクロロベンゼン(11ml, 56ミリモル)の混合物をフラスコに加えた。初期の若干の発熱(モノマー溶解のため)の後、激しく攪拌された反応混合物の温度を約40～45℃に30分間にわたって加熱した。異なる10～15分間の攪拌後、反応混合物の粘度は数回増加し、そして攪拌を停止した。反応混合物の一端にわたる室温への冷却の後、再入れた粘性溶液をエタノール中1モル濃度25%中に注ぎ、過剰の亜鉛金属を溶解させ、そして、ポリマーを乾燥させた。この懸濁液を蒸発し、そして乾燥物をエタノールで、その後アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥してポリマー-334(15%)を得た。

高粘度を達成するために、無ポリマーを約600ミリリットルのメタノール中に溶解し、1.2ミクロン(公称)のポリプロピレン濾過フィルターを通して圧力濾過し、約2Lのアセトン中で乾燥させ、アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥して324(15%収率)の純粋

な白色の粉末を生成した。

この試料は40℃でNMP中の0.05モルのリタムプロロイドで1.78dL/gの固有粘度を有することが判明した。GPC分析は狭い多分散のポリスチレン標準と比較して150,000～200,000の重量平均分子量を示した。SEC分析は167℃でのガラス転移温度を示した。

実施例17

コポリマー-[1,4-(ベンジルフエニレン)]-[1,4-フェニレン]

1ミリモル、無水ナトリウム(2.0g, 34.2ミリモル)、325メッシュ活性亜鉛粉末(18.5g, 0.294モル)及び無水NMP250mlを攪拌した1リットルフラスコ中に不活性雰囲気中で重量計量した。この混合物15分間攪拌し、原料を添加になった。その後、2.5-ジクロロベンゾフェノン(45g, 178ミリモル)と1,4-ジクロロベンゼン(2.95g, 28.3ミリモル)の混合物をフラスコに加えた。激しく攪拌された反応混合物の温度を約60～70℃に、混合物が粘性になるまで(約30分)保持した。反応混合物の一端にわたる室温への冷却の後、再入れた粘性溶液をエタノール中1モル濃度1.2%中に注ぎ、過剰の亜鉛金属を溶解させ、そして、ポリマーを乾燥させた。この懸濁液を蒸発し、そして乾燥物をアセトンで洗浄し、そして乾燥して無色粉末を得た。

高粘度を達成するために、無ポリマーを約1.5リットルのNMPに溶解させ、約4%のアセトン中で攪拌させ、アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥して324(15%収率)の白色がかった粉末を生成した。

この試料は40℃でNMP中の0.05モルのリタムプロロイドで4.8dL/gの固有粘度を有することが判明した。GPC分析は狭い多分散のポリスチレン標準と比較して346,000の重量平均分子量を示した。SEC分析は187℃でのガラス転移温度を示した。

実施例18

実施例1及び2のポリバリフェニレンの溶液粘度試験の製造

実施例1及び2により製造されたポリマーの良好な品質の高粘度溶液の製造のために2つの方法が好ましい。全ての種は粒子を含まず、低粘度液体で、好ましくは通過されたポリマー溶液からキャストングされる。

(a) 第一の方法は、クロロホルム、アニソール、リメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチルピロリジン(NMP)又は他の適切な溶媒中の(約)1～15重量%、好ましくは約3～7重量%の濃度からのキャストングを含む。溶剤は、低沸点であれば蒸発し、又は、高沸点であれば真空中又は熱対流で除去される。フィルム、特に2ミルより薄いフィルムは脆いが、非常に強固である傾向がある。

(b) 高粘度の製造のための第二の方法はクロロホルムとNMPの混合物(一般に、1～10体積%のNMP、好ましくは約1～2体積%のNMPを含む。)からのキャストングを含む。ポリマー濃度は、通常、約1～15重量%、好ましくは約3～7重量%の範囲である。フィルムのキャストング後、クロロホルムは真空中(蒸発し、高粘度NMP形成)しているが、不溶毒性のフィルムが残る。残留したNMPは真空中での加熱により容易に除去され、最終の乾燥フィルムを形成し、それは非常に光学的に透明であり、そして黄色で染まる傾向がある。第一の溶剤から製造されたものと同様に、完全に乾燥したフィルムは脆いが強固である傾向がある。

次のフィルム材料は、所定の固有粘度(分子量和関係する)を有する。上記の所定の一般手順及び所定の条件により実施例1及び15の経算単位がバリフェニレンのバッチから製造された。

材料	単位	固有粘度	フィルム厚	濃度	溶剤
のポリマー	(dL/g)	スティング	(wt%)		
A	1	5.0	(a)	4.0	NMP

B	1	5.0	(b)	4.0	CHCl ₃ /NMP
C	1	4.0	(b)	4.0	CHCl ₃ /NMP
D	2	3.5	(b)	8.0	CHCl ₃ /NMP
E	2	5.5	(b)	8.0	CHCl ₃ /NMP
F	2	5.0	(a)	2.6	CHCl ₃

再入れたフィルム(A-F)の機械(引張)特性をASTM-D-882標準法で測定した。機械試験材料を、所定のサイズ(約20.5×70.0×0.01")にフィルムを慎重に切断することにより製造した。方法(b)により製造したフィルムは、それらの可能な化された状態で、より容易に切断された。即ち、試験片の縁に沿ってミクロクラッキングが生じない。

材料	引張強度(psi)	引張弾性率(psi)	伸び(%)
A	7,000	1.0×10 ⁸	0.9%
B	31,000	2.4×10 ⁸	1.8%
C	30,000	1.1×10 ⁸	1.4～2.1%
D	18,500	0.9×10 ⁸	1.4～1.9%
E	30,000	1.0×10 ⁸	2.0%
F	17,400	1.4×10 ⁸	1.2%

実施例19

実施例1EEのフィルムを、それが約5重量% NMPになるまで乾燥した。NMP可溶性フィルムをローラーセットを通して1/16の厚さに与えるように伸ばした。伸ばしたフィルムを180℃で更に乾燥させてよい。

実施例20

経算単位がバリフェニレン(ベンジルフエニレン)、実施例1の材料、及び、ポリ[1,4-(ベンジルフエニレン)ベンジルフエニレン]、実施例15の材料の圧縮強度

実施例1及び2の手順により製造されたポリマーのカーボン化は比較的低い温度(200~400℃)及び圧力(200~5,000psi)で圧縮成形される。実施例1又は2のポリマーの試料は、特に、これらの温度での成形時に硬化を継続するが、特性には影響はないようである。実施例2のポリマーは固有粘度が4.0dL/g又は実施例2のポリマー(固有粘度が5.0dL/g)のバッチの2"×2"×10"のペルルを形成するために、高圧キマピナーは約8.0gの樹脂で充填され、そして所定の温度に予熱加熱された圧縮機に入れられる。試料を成形温度及び成形圧力(所定時間、保持した後、その成形圧力を保持しながら冷却時間短縮に少なくとも100℃より低い温度に試料を冷却する。所定温度への冷却及び金型からの取り出し時に、所定の条件により次のペルルが得られる。

試料	実施例の ポリマー	成形温度 (℃)	成形圧力 (psi)	成形時間 (分)	冷却時間 (分)
G	1	250	1,800	20	5
H	1	300	2,500	20	5
I	1	350	1,800	20	5
J	2	350	1,250	30	3

得られたペルル(H~J)の機械(曲げ)特性をASTM-D-790規格により測定した。標準試験試料は所要のサイズ(40mm×6mm×2.5mm)に注意深く切削された。試験結果を下記に示す。

試料	曲げ強度 (psi)	曲げ弾性率 (psi)	曲げ変形 (%)
G	20,000	1.1x10 ⁶	1.8%
H	46,000	1.4x10 ⁶	4.2%
I	45,000	1.3x10 ⁶	4.2%
J	32,000	1.8x10 ⁶	3.8%

厚さの寸法の射出成形された片に於いて次のデータが得られた(NDは機械的方向であり、ある程度の厚さをもち長さ方向(40mm)に成形された試料をさし、そして、それは厚さ方向であり、いかなる配向も意図にされた厚さ方向(6mm)に成形された試料をさす。)

試料	固有粘度 (dL/g)	溶融粘度 (poise)	曲げ強度 (psi)	曲げ弾性率 (psi)	曲げ変形 (%)
U-ND	5.5	6,000	41,000	1.9x10 ⁶	2.8
U-TD	5.5	5,600	33,000	1.2x10 ⁶	3.4
H-ND	3.5	6,400	36,000	2.1x10 ⁶	2.0
H-TD	3.5	6,400	25,000	1.3x10 ⁶	2.0

実施例23

溶剤抽出し/射出成形によるポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイル-フェニレン)のポリブレンデラテラート(PBT)とブレンドの製造

ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン) (40℃で0.05NのLiBr/NMP中[η]=5.5dL/g)及びポリブレンデラテラート(例は、Mitsubishi Kasei CorporationのNUVACUR PBT;テトラクロロエタン/フェニル1/1中で[η]=1.4dL/g)のブレンドを従来の溶剤抽出により製造し、そして試験試料を200℃での射出成形により得た。純粋なポリブレンデラテラートから製造された試料と比較して、ブレンド試料は、通常、より良好な強度及び弾性率(ASTM-D-790)を示し、そして下記に示した(機械的方向であり、ある程度の厚さをもち長さ方向(40mm)に成形された試料をさし、そして、それは厚さ方向であり、いかなる配向も意図にされた試料をさす。)

試料	ポリブレンデラ ニレン(40%)	溶融粘度 (poise)	曲げ強度 (psi)	曲げ弾性率 (psi)	曲げ変形 (%)
----	---------------------	-----------------	---------------	----------------	-------------

実施例24

ポリマー-1,4-(*ε*-ベンゾイルフェニレン)-1,3-(*ε*-フェニレン)の試料製造及び特性

高圧フィルムE、ポリマー-1,4-(*ε*-ベンゾイルフェニレン)-1,3-(*ε*-フェニレン)試料([η]=1.75dL/g)をテトラクロロエタンの5.0%(wt/wt)溶液から従来のキャストング装置により製造した。乾燥後、フィルムは機械(引張)特性をASTM-D-382規格により測定した。ポリマー-1,4-(*ε*-ベンゾイルフェニレン)-1,3-(*ε*-フェニレン)の成形されたカーボン(2"×2"×10")は、8.0gの樹脂を約300℃及び1,250psiの圧力で30分間圧縮成形すること、そして、その後、圧力を保持しながら所定温度にゆっくりと(約3時間)冷却することにより製造した。このカーボンの機械(曲げ)特性をASTM-D-790規格により測定した。標準試験試料は所要のサイズ(40mm×6mm×2.5mm)に注意深くカーボンを切断することにより製造した。次のデータが試料E及びIについて得られた。

試料	試料タイプ	測定タイプ	強度 (psi)	弾性率 (psi)	変形 (%)
----	-------	-------	-------------	--------------	-----------

E	フィルム	引張	26,000	1.1x10 ⁶	2.8
---	------	----	--------	---------------------	-----

I	カーボン	曲げ	39,000	1.0x10 ⁶	7.7
---	------	----	--------	---------------------	-----

実施例25

射出成形ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイル-フェニレン)の射出成形

実施例2の方法により提供されるポリマーの機械的な部品を中位の温度(200℃)で標準型より射出成形した。機械(曲げ)特性をASTM-D-790規格により測定し、そして、溶融粘度を200℃で、1,000/secondの剪断速度で10mm及び1mm直径のキャピラリー形状のマルチレオメーターを用いて測定した。40mm及び10mm×1mm

U-ND	100	5,400	41,000	1.9x10 ⁶	2.8
H-TD	100	5,600	33,000	1.2x10 ⁶	3.4
H-ND	40	6,200	32,000	0.4x10 ⁶	3.5
H-TD	40	6,200	10,400	0.4x10 ⁶	3.0
F-ND	20	1,950	12,000	0.5x10 ⁶	7.2
F-TD	20	1,950	12,200	0.5x10 ⁶	8.6
Q-ND	0	1,100	16,000	0.5x10 ⁶	13.3
Q-TD	0	1,100	10,300	0.2x10 ⁶	7.7

実施例26

溶剤抽出によるポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイル-フェニレン)と他の樹脂のブレンドの製造

ポリマーブレンドを小さな(50g)フラスコE-ミキサー(E. M. Brabender, Inc.; Hockensack, NJ)中で製造した。次の特性を有する特定のバッチのポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)をこれら実験のために用いた。[η]=2.5dL/g(40℃で0.05NのLiBr/NMP); η_{sp}/c =275,000;Tg(35°C)+43℃;及び溶融粘度(300℃)及び1,000/secondの剪断速度)+4,100ポイズ。ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)とブレンドされしとする所定のポリマーのためにミキサーを下記の温度に予加熱した。樹脂をゆっくりと加え、そして、約5分間で均質な溶融粘度を達成させた。その後、ポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)又はポリ-1,4-(*ε*-フェノキシベンゾイルフェニレン)とトリフェニルホスファイト(TPP;可塑剤としてポリブレンデラテラートの溶融粘度を低下させるために用いる)の混合物を加えた。約5分間の混合後、ブレンドが均質でなければ、温度を約200℃で200℃に5分間増加した。それから、ミキサーを165℃で冷却し、そしてブレンドを取り出して室温まで冷却させた。次のブレンドはこのような製造された。

試料	ベース樹脂	ポリパラフェニレン (wt%)	トリフェニルホスファート (wt%)	初期温度 (°C)
----	-------	-----------------	--------------------	-----------

PS-1	ポリスチレン	0	10	175
PS-2	ポリスチレン	5.0	10	175
PP-1	ポリフェニレンオキサイド	0.0	0	200
PP-2	ポリフェニレンオキサイド	10.0	0	200
NY-1	ナイロン6	0.0	0	220
NY-2	ナイロン6	10.0	0	220

ポリスチレン: Hunter Chemical Co. の HC8100; ポリフェニレンオキサイド: GE Plastics の Noryl 731; ナイロン6: (ポリアーカポラクタム) - HICO Chemical の NYLARK 232

上記のブレンドの圧縮成形サンプルを、ASTM-D-638による機械（引張）特性試験のために下記に示した温度で約700psiで2分間成形し、そして室温に冷却することにより製造した。ブレンドのガラス転移温度 (T_g) を圧縮成形部品の動的機械熱分析 (DMTA) により決定した。DMTA及び機械試験に適切な試料（サイズ約 8" x 0.5" x 0.1"）を成形サンプルから製造した。次のデータが得られた。

試料	成形温度 (°C)	引張強度 (psi)	引張伸び率 (%)	ガラス転移温度 (T _g , °C)
PS-1	175	2,900	5.1x10 ⁻⁴	89.5
PS-2	175	3,400	5.2x10 ⁻⁴	91.5
PP-1	175	7,100	2.6x10 ⁻⁴	152
PP-2	175	7,000	3.7x10 ⁻⁴	155
NY-1	225	7,200	3.7x10 ⁻⁴	226

PP-3	ポリフェニレンオキサイド	10.2	0	200
PP-1	ポリプロピレン	0.0	0	175
PP-2	ポリプロピレン	1.3	0	175
PP-3	ポリプロピレン	0.0	10	175
PP-4	ポリプロピレン	5.0	10	175
PE-1	ポリエチレン	0.0	0	175
PE-2	ポリエチレン	1.0	0	175

ポリスチレン: Hunter Chemical Co. の HC8100; ポリフェニレンオキサイド: GE Plastics の Noryl 731; ポリプロピレン: Inmont の Profax 4523; ポリエチレン (高密度): Chevron の 33640

上記のブレンドの圧縮成形サンプルを、ASTM-D-638による機械（引張）特性試験のために下記に示した温度で約700psiで2分間成形し、そして室温に冷却することにより製造した。ブレンドのガラス転移温度 (T_g) を圧縮成形部品の動的機械熱分析 (DMTA) により決定した。DMTA及び機械試験に適切な試料（サイズ約 8" x 0.5" x 0.1"）を成形サンプルから製造した。次のデータが得られた。

試料	成形温度 (°C)	引張強度 (psi)	引張伸び率 (%)	ガラス転移温度 (T _g , °C)
PS-1	175	2,900	5.1x10 ⁻⁴	92
PS-2	175	3,200	5.1x10 ⁻⁴	90
PS-4	175	3,700	5.0x10 ⁻⁴	91
PP-1	175	7,100	2.6x10 ⁻⁴	152
PP-3	175	6,900	3.9x10 ⁻⁴	155
PP-1	175	2,300	2.7x10 ⁻⁴	155
PP-2	175	2,400	2.7x10 ⁻⁴	157

NY-2	225	4,800	4.7x10 ⁻⁴	225
------	-----	-------	----------------------	-----

実施例2

溶解液によるポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン) と他の樹脂のブレンドの製造

ポリマーブレンドを小さな (50g) ブラウンダーミキサー

(C. W. Brabender, Inc. Hacksack, NJ) 中で製造した。次の特性を有する特定のバッチのポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン) をこれら実験のために用いた。[η] = 3.5 dL/g (40°C) の 0.05% の LiBr/NMP 溶液¹ * 300,000; 及び溶解粘度 (300°C) 及び (100°C) の 剪断速度 * 27,000 ポアズ。ポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン) とブレンドされようとする特定のポリマーのためにミキサーを下記の温度に予備加熱し、樹脂をゆっくりと加え、そして、約5分間で均質な溶解液を達成させた。その後、ポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン) 又はポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン) とトリフェニルホスファート (TFP) 可溶剤としてポリパラフェニレンの溶解粘度を低下させるために用いる) の混合物を加えた。約5分間の混合後、ブレンドが均質でなければ、温度を約200°C ~ 260°C に5分間加熱した。それから、ミキサーを165°C に冷却し、そしてブレンドを取り出して室温まで冷却させた。次のブレンドはこのような製造された。

試料	ベース樹脂	ポリパラフェニレン (wt%)	ホスファート (wt%)	初期温度 (°C)
PS-1	ポリスチレン	0.0	10	175
PS-3	ポリスチレン	2.5	10	175
PS-4	ポリスチレン	5.0	10	175
PP-1	ポリフェニレンオキサイド	0.0	0	200

PP-3	175	3,500	1.9x10 ⁻⁴	155
PP-4	175	3,400	1.9x10 ⁻⁴	158
PE-1	175	2,300	0.2x10 ⁻⁴	N/A
PE-2	175	2,200	0.6x10 ⁻⁴	N/A

実施例25

高粘度によるポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)のポリスチレンとのブレンドの製造

ポリマーブレンドを各々のポリマーのクロロホルム中、又は90S(vol/vol)のクロロホルム及び10S(vol/vol)のNMPを含む溶剤混合物中の溶媒で、下記に示した組成物を溶解するように適切な比率で混合することにより製造した。次の特性を有する特定の混合物のポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)をこれら実験のために用いた。 $[\eta]=5.24\text{dl/g}$ (40℃で0.05%のLiBr/NMP) $[\eta]^{25}=309,000$; 及び溶解粘度(300℃及び100/secの剪断速度)=27,000ポアズ。ポリスチレンはHunter Chemical Co.(HCC100)から得た。ブレンドした割合はメタノール(ポリマー溶液溶解の媒体と比較して3倍)中に共通溶解(sol-soluble)を造ることにより急速に溶解した。沈殿物を透過し、更なるメタノールで洗浄し、真空中で24時間、70℃で乾燥した。これらのブレンドの圧縮成形パネルをASTM-D-638による機械(引張)特性試験のために175℃で約700psiで2分間成形し、そして真空中に冷却することにより製造した。ブレンドのガラス転移温度(Tg)を圧縮成形部品の動的機械熱分析(DMTA)により決定した。DMTA及び機械試験に適切な試料(サイズ約 $8.0 \times 5.0 \times 1.0$)を成形パネルから、バンドソー及び/又はルーターを用いて製造した。次のデータが得られた。

試料	溶剤	ポリマー フェニレン (wt%)	引張 強度 (psi)	引張 伸び率 (%)	ガラス転移 温度 (Tg/℃)
PS-5	クロロホルム	0.0	2,100	4.9×10^4	109
PS-6	クロロホルム	1.0	2,000	4.5×10^4	N/A
PS-7	クロロホルム	5.0	2,400	4.5×10^4	N/A

られた溶液は殆ど無色であった。1.5及び3.0wt%の両方は室温で非常に粘度があるが、溶解の粘度は加熱とともに急に低下した。Eponik 8140(Epics)中の高粘度のポリマーの約1gの溶液に、8〜12滴のエタレンジアミン(EDA)を加えた。得られた溶液を均質溶液が得られるまでスプチュアで混合した。混合物を室温に置き、硬化させた。硬化はEDAの量により数時間から2日間かかった。全ての場合に、硬化の透明な塊が得られた。EDAとポリマーの混合物を約75℃に加熱したら、非常に熱い反応が起こった。この場合、得られた硬化したポリマーは若干曇っていた。少量のNMPが可塑剤として用いられたときには硬化はうまくいった。

実施例26

50mg(0.20ミリモル)の無水ニッケルクロリド、175mg(1.17ミリモル)の2-ヒドロキシナトリウム、750mg(2.62ミリモル)のトリフェニルホスフィン、1.4g(15.30ミリモル)の酸性亜鉛粉、500mg(2.17ミリモル)のターフェニルクロマトグラフ分析の内標準として用いる、及び74gのNMPの混合物を不活性雰囲気下でフラスコに加え、混合物が褐色黒色溶液の段階である深赤色になるまで10〜15分間50℃で加熱する。その後、約19.3ミリモル(無水ニッケルクロリドに対して50モル当量)の所望のモノハロゲン化カルボン酸化合物をフラスコに加えた。その後、反応の進行は標準定量スクロマトグラフ(SC)又は高圧液体クロマトグラフ(HPLC)技術によりモノハロゲン化カルボン酸化合物の消失をモニターすることにより記録された。モデル化合物の反応性を定量化するために2つの単純なアブロードが用いられた。(1)2時間反応のメチル化合物の反応の経路(反応率)及び(2)少なくとも90%反応率を達成するために必要な時間。後述の技術は、より少ない測定が必要であるが、いかなる経路時間があるかどうかにより強く依存する。次のデータは特定のモノハロゲン

PS-8	クロロホルム	20.0	2,600	5.5×10^4	115
PS-9	クロロホルム/NMP	10.2	2,300	5.5×10^4	110

実施例27

高粘度によるポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)のポリカーボネートとのブレンドの製造

ポリマーブレンドを各々のポリマーのクロロホルム中の溶媒で、下記に示した組成物を溶解するように適切な比率で混合することにより製造した。次の特性を有する特定の混合物のポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)をこれら実験のために用いた。 $[\eta]=5.24\text{dl/g}$ (40℃で0.05%のLiBr/NMP) 及び $[\eta]^{25}=459,000$ 。ポリカーボネートはMitsubishi Kasei Corporationから得た(MORVAREX ポリカーボネート)。ブレンドした溶液はガラスプレート上にキャストされ、そして急速に乾燥して透明な自立厚膜試料を提供した。機械(引張)特性をASTM-D-638試験により測定した。

試料	ポリバタフェニレン (wt%)	引張強度 (psi)	引張伸び率 (%)	伸び率 (%)
PC-1	0	7,200	3.2×10^4	8.6
PC-2	10	7,000	3.2×10^4	3.4
PC-3	20	7,100	5.7×10^4	1.6
PC-4	40	17,400	7.0×10^4	2.0
PC-5	80	18,100	11.3×10^4	1.9
PC-6	100	21,900	15.4×10^4	1.0

実施例28

Eponik 8140(Epics)中、実施例1により提供された1.5〜3wt%のポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)を含む溶液は、ポリマー及びエポキシ樹脂を100〜140℃で焼結することにより製造された。得

るル化化合物で上記の技術により得られた。

モノハロゲン化カルボン酸	2時間での反応率	50%反応率までの時間
クロロベンゼン	>95%	30〜40分
2-クロロエニソール	<5%	>20時間
3-クロロエニソール	>90%	≤1.5〜2.0時間
3-クロロベンゾイル	≤5%	N/A
トリフルオロメチル	>95%	≤1時間
トリフルオロメチル	>95%	≤1時間
2-クロロベンゾイル	5〜10%	>40時間
モノトリニ	>90%	1.5〜2.0時間
モノトリニ	50〜60%	N/A
モノトリニ	>95%	30分
2-クロロアセトフェニル	>95%	30分
2-クロロベンゾフェニル	≥90%	2時間
3-クロロベンゾフェニル	80〜80%	2.5〜3.0時間
2-クロロフェニル	10〜15%	>24時間
アセチート	>95%	>24時間
エチル-2-クロロ	<10%	>24時間
ベンゾエート	>95%	>24時間

実施例29

ポリ-1,4-(4'-メチルベンゾイルフェニレン)
2,5-ジクロロ-2,5-ジメチルベンゾイルフェニレン

α-トルオキシクロリド(22g, 0.17モル)及び1,4-ジクロロベンゼン(120g, 0.82モル)の混合物をフラスコ中で100℃に加熱した。塩化アルミニウム(50g, 0.45モル)を1回に加えた。この混合物を170℃で30分間加熱し、この温度で3時間保持した。得られた褐色がかった溶液を約60℃に冷却し、氷上に注いだ。エタール(50ml)を加えた。有機層を分離して、エタールの除去後氷室下で放置した。高沸点の残留物をヘキサンから2回、再結晶化し、16gの白色結晶(35%)を得た。

ポリ-1,4-(2'-メチルペンジアルフェニル)

無水ニッケル(11)クロリド(80mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性炭粉ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で重量計量し、NMP(5ml)を含む100mlの丸底フラスコに加えた。この混合物を真空乾燥機で30分間50℃で加熱し、深赤色になった。NMP(7ml)中の2,5-ジクロロ-2'-メチルペンジアルフェニル(10ミリモル)の溶液を加えた。粘性溶液が得られるまで、約40分間、攪拌を続けた。混合物を65℃で更に2〜3日間保持した。エタールをこの反応混合物に加えた。固形分をブレンダー中に移し、小さい片に粉砕し、そしてエタール中1モルの塩酸50mlとともに溶解した。白色がかった固形物を濾過し、エタールとともに乾燥保持した。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は76,000であった。

実施例31

ポリ-1,4-(2',5'-ジメチルペンジアルフェニル)

2,5-ジクロロ-2',5'-ジメチルペンジアルフェニル

α-フェニル(20ml, 0.88モル)にアルミニウムクロリド(32g,

0.24モル)を加えて加熱した。この混合物に2,5-ジクロロベンジアルクロリド(30g, 0.14モル)をゆっくりに加えた。反応は発熱であり、塩化水素が赤がかった溶液から発生した。加熱の直後、混合物を10分間保持し、それから氷のゆっくりした添加により加水分解させた。水性層をエタールで抽出した。有機層をエタール-抽出物と混合し、氷、硫酸炭酸ナトリウム、ブラインで、それぞれ洗浄し、それから乾燥マグネシウムで乾燥した。溶液の除去後、残留物をヘキサンから2回、それからヘキサンから再結晶化し、25.8g(32%)の結晶(m.p.54-61℃)を収得した。

ポリ-1,4-(2',5'-ジメチルペンジアルフェニル)

無水ニッケル(11)クロリド(80mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性炭粉ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で重量計量し、NMP(5ml)を含む100mlの丸底フラスコに加えた。この混合物を真空乾燥機で30分間50℃で加熱し、深赤色になった。NMP(7ml)中の2,5-ジクロロ-2'-メチルペンジアルフェニル(10ミリモル)の溶液を加えた。粘性溶液が得られるまで、約40分間、攪拌を続けた。混合物を65℃で更に2〜3日間保持した。エタールをこの反応混合物に加えた。固形分をブレンダー中に移し、小さい片に粉砕し、そしてエタール中1モルの塩酸50mlとともに溶解した。白色がかった固形物を濾過し、エタールとともに乾燥保持した。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は50,000であった。

実施例32

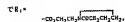
ポリ-1,4-(2',6'-ピロジノン-1-イル)エトキシカルボキシアニリン

2',6'-ピロジノン-1-イル)エチル 2,5-ジクロロベンゾート

ベンゼン(100ml)中、2,5-ジクロロ安息香酸(20g, 0.11モル)、1-(2'-ヒドロキシエチル-2'-ピロジノン)(27g, 0.22モル)の混合物を1mlの濃硫酸の存在下で1時間濃縮した。約2mlの水を加えた。この混合物を析出し、濃硫酸ナトリウム水溶液及び水で、それぞれ洗浄し、そしてろ過させた。残留物をヘキサン及びエタールセテートで再結晶化により精製し、白色結晶(14g, 32%)を収得した。

ポリ-1,4-(2',6'-ピロジノン-1-イル)エトキシカルボキシアニリン

無水ニッケル(11)クロリド(80mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性炭粉ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で重量計量し、NMP(5ml)を含む100mlの丸底フラスコに加えた。この混合物を真空乾燥機で30分間50℃で加熱し、深赤色になった。NMP(7ml)中の2',6'-ピロジノン-1-イル)エチル 2,5-ジクロロベンゾート(10ミリモル)の溶液を加えた。約1週間攪拌を続け、粘性溶液を得た。混合物を65℃で更に2〜3日間保持した。エタールをこの反応混合物に加えた。固形分をブレンダー中に移し、小さい片に粉砕し、そしてエタール中1モルの塩酸50mlとともに溶解した。白色がかった固形物を濾過し、エタールとともに乾燥保持した。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は72,000であった。



及びR₁=R₂=Hを有する。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は72,000であった。

実施例33

ポリ-1,4-(2',6'-フェノキシエチル)ペンジアルフェニル)

2,5-ジクロロ-2',6'-フェノキシエチル)ペンジアルフェニル

クロロベンゼン(400ml)中、1,2-ジフェノキシエタン(25g, 0.11モル)、アルミニウムクロリド(14g, 0.11モル)の懸濁液に2,5-ジクロロペンジアルクロリド(18.6g, 0.05モル)を2回で加えた。添加の後、この混合物を更に20分間攪拌し、通常のようによりアップさせた。溶液を析出後、残留物をシリカゲル上のクロマトグラフ及びシリコヘキサンからの再結晶化により精製し、8gの純粋物質(50%)を収得した。

ポリ-1,4-(2',6'-フェノキシエチル)ペンジアルフェニル)

無水ニッケル(11)クロリド(80mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性炭粉ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で重量計量し、NMP(5ml)を含む100mlの丸底フラスコに加えた。この混合物を真空乾燥機で30分間50℃で加熱し、深赤色になった。NMP(7ml)中の2,5-ジクロロ-2',6'-フェノキシエチル)ペンジアルフェニル(10ミリモル)の溶液を加えた。粘性溶液が得られるまで約2時間攪拌を続けた。混合物を65℃で更に2〜3日間保持した。エタールをこの反応混合物に加えた。固形分をブレンダー中に移し、小さい片に粉砕し、そしてエタール中1モルの塩酸50mlとともに溶解した。白色がかった固形物を濾過し、エタールとともに乾燥保持した。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は218,000であった。

経緯精製及びセグメント化経緯精製がビーマーの製造法の例示の経

機の上記の説明、及び、本方法により製造された建築用材及びメン
メント化建築用材ポリマーは例示の目的である。当業者に与るかな
変更のために、本発明は上記の特定の態様に制限されることを要請
しない。本発明の範囲は次の請求項により規定される。

Fig. 1



Fig. 2

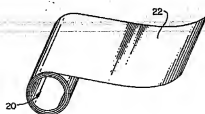


Fig. 3



Fig. 5

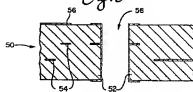


Fig. 6



Fig. 4

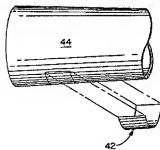


Fig. 7



